

F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 1-2

SECȚIA II CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

1977

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 1—2

SECȚIA II CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

1977

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CR. SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)

Secția II

CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

S U M A R

	Pag.
I. BERDAN și N. CALU, Studiul unor combinații complexe cu $Tl(III)$ prin spectroscopie de absorbție în infraroșu (franc., rez. rom.)	7
AL. DUCA și M. GABURICI, Comportarea voltamperometrică a unor derivați ai vitaminei B_{12} (engl., rez. rom.)	13
I. ROȘCA, Compuși ai $Ni(II)$ cu derivați ai acidului fosfinic (rom., rez. rusă)	21
R. S. DIXIT și S. N. SRIVASTAVA (India), Oxidarea aminoacizilor cu cationi ai metalelor rare (engl., rez. rom.)	29
N. HURDUC și C. BELDIE, Degradarea termică a unor polielectroliti de tip vinilic și vinilidenic (engl., rez. rom.)	35
SE Î HOA (R. P. D. Coreeană) și N. AELENEI, Comportarea termodinamică și hidrodinamică a soluțiilor de polietilenoxid și polipropilenoxid (rom., rez. engl.)	41
R. Z. TUDOSE și GH. CRISTIAN, Model general pentru uscarea materialelor (engl., rez. rom.)	47
I. BALASANIAN și I. GRIGORIU, Stoichiometria procesului de uscare a gazelor sulfuroase (rom., rez. franc.)	57
T. LIXANDRU, C. GHIRVU, L. TĂTARU și I. MAZILU, Considerații asupra structurii electronice a ferocenilacetilenei și oligomerilor săi (engl., rez. rom.) .	65
M. CAPROȘU, I. DRUȚĂ și M. PETROVANU, Ftaliziniu-ilide (VII) (franc., rez. rom.)	71
D. FELDMAN, M. CIUGUREANU, GH. RUSU și M. CIUBOTARIU, Contribuții la modificarea fibrelor poliacrilonitrilice (engl., rez. rom.)	77

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Tom XXIII (XXVII), Fasc. 1—2

1977

Section II

CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

C O N T E N T S

	Pp.
I. BERDAN et N. CALU, L'étude de quelques combinaisons complexes du $Tl(III)$ par spectroscopie d'absorption en infrarouge (French, Romanian summary)	7
AL. DUCA and M. GABURICI, Voltammetrical Behaviour of Some Derivatives of Vitamin B_{12} (English, Romanian summary)	13
I. ROȘCA, Composés du $Ni(II)$ avec dérivés d'acide phosphynique (Romanian, Russian summary)	21
R. S. DIXIT and S. N. SRIVASTAVA (India), The Oxidation of Amino Acids by Rare Metal Cations (English, Romanian summary)	29
N. HURDUC and C. BELDIE, Thermal Degradation of Some Polyelectrolytes of Vinyl- and Vinyliden-Types (English, Romanian summary)	35
SE Î HOA (P.D. Republic of Coreea) and N. AELENEI, Thermodynamic and Hydrodynamic Behaviour of Benzenic Solutions of Poly(ethylene Oxide) and Poly(propylene Oxide) (Romanian, English summary)	41
R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN, A General Model for Drying of Materials (English, Romanian, summary)	47
I. BALASANIAN et I. GRIGORIU, La stoechiométrie du processus de séchage des gaz sulfureux (Romanian, French summary)	57
T. LIXANDRU, C. GHIRVU, L. TĂTARU and I. MAZILU, Considerations on the Electronic Structure of Ferrocenylacetylene and of certain Oligomers (English, Romanian summary)	65
M. CAPROȘU, I. DRUȚĂ et M. PETROVANU, Phtalazinium-ylures (VII) (French, Romanian summary)	71
D. FELDMAN, M. CIUGUREANU, GH. RUSU and M. CIUBOTARIU, Contributions to the Modification of Polyacrylonitrile Fibers (English, Romanian summary)	77

Секция II

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

И. БЕРДАН и Н. КАЛУ, И. К. - спектроскопическое исследование комплексных соединений с $Ti(III)$ (франц., рез. рум.)	7
А.Л. ДУКА и М. ГЭБУРИЧ, Вольтамперометрическое поведение несколько производств витамина B_{12} (англ., рез. рум.)	13
И. РОШКА, Соединения $Ni(II)$ с дериватами фосфиновой кислоты (рум., рез. русск.)	21
Р.С. ДИКСИТ и С. Н. СРИВАСТАВА (Индия), Окисление аминокислом катионами редких металлов (англ., рез. рум.)	29
Н. ХУРДУК и К. БЕЛДЬЕ, Термические деградирование винильных и винилидальных полиэлектролитов (англ., рез. рум.)	35
СЕ Ы ХОА (Н.Д.Р.Корея) и Н. АЕЛЕНЕЙ, Термодинамическое и гидродинамическое поведение бензольных растворов полиокисъэтилена и полиокисъпропилена (рум., рез. англ.)	41
Р. З. ТУДОСЕ и Г. КРИСТИАН, Генеральный модель для сушки материалов (англ., рез. рум.)	47
И. БАЛАСАНИЯН и И. ГРИГОРИУ, Стехиометрия процесса сухости сернистов газов (рум., рез. франц.)	57
Т. ЛИКСАНДРУ, К. ГИРВУ, Л. ТЭТАРУ и И. МАЗИЛУ, Об электрон-ной структуры мономера ферроценилацетилен и его олигомеров (англ., рез. рум.)	65
М. КАПРОШУ, И. ДРУЦЭ и М. ПЕТРОВАНУ, Фталазиниевые - илиды (VII) (франц., рез. рум.)	71
Д. ФЕЛЬДМАН, М. ЧЮГУРЯНУ, Г. РУСУ и М. ЧЮБОТАРИУ, Изучение модификаций полиакрилонитрильных волокна (англ., рез. рум.)	77

MEMBERSHIP LIST FOR THE YEAR 1911
 LISTED BY THE BOARD OF DIRECTORS
 THE BOARD OF DIRECTORS

MEMBERSHIP LIST FOR THE YEAR 1911

MEMBERSHIP LIST FOR THE YEAR 1911

1	Mr. J. H. Smith	100
2	Mr. J. H. Smith	100
3	Mr. J. H. Smith	100
4	Mr. J. H. Smith	100
5	Mr. J. H. Smith	100
6	Mr. J. H. Smith	100
7	Mr. J. H. Smith	100
8	Mr. J. H. Smith	100
9	Mr. J. H. Smith	100
10	Mr. J. H. Smith	100
11	Mr. J. H. Smith	100
12	Mr. J. H. Smith	100
13	Mr. J. H. Smith	100
14	Mr. J. H. Smith	100
15	Mr. J. H. Smith	100
16	Mr. J. H. Smith	100
17	Mr. J. H. Smith	100
18	Mr. J. H. Smith	100
19	Mr. J. H. Smith	100
20	Mr. J. H. Smith	100
21	Mr. J. H. Smith	100
22	Mr. J. H. Smith	100
23	Mr. J. H. Smith	100
24	Mr. J. H. Smith	100
25	Mr. J. H. Smith	100
26	Mr. J. H. Smith	100
27	Mr. J. H. Smith	100
28	Mr. J. H. Smith	100
29	Mr. J. H. Smith	100
30	Mr. J. H. Smith	100
31	Mr. J. H. Smith	100
32	Mr. J. H. Smith	100
33	Mr. J. H. Smith	100
34	Mr. J. H. Smith	100
35	Mr. J. H. Smith	100
36	Mr. J. H. Smith	100
37	Mr. J. H. Smith	100
38	Mr. J. H. Smith	100
39	Mr. J. H. Smith	100
40	Mr. J. H. Smith	100
41	Mr. J. H. Smith	100
42	Mr. J. H. Smith	100
43	Mr. J. H. Smith	100
44	Mr. J. H. Smith	100
45	Mr. J. H. Smith	100
46	Mr. J. H. Smith	100
47	Mr. J. H. Smith	100
48	Mr. J. H. Smith	100
49	Mr. J. H. Smith	100
50	Mr. J. H. Smith	100
51	Mr. J. H. Smith	100
52	Mr. J. H. Smith	100
53	Mr. J. H. Smith	100
54	Mr. J. H. Smith	100
55	Mr. J. H. Smith	100
56	Mr. J. H. Smith	100
57	Mr. J. H. Smith	100
58	Mr. J. H. Smith	100
59	Mr. J. H. Smith	100
60	Mr. J. H. Smith	100
61	Mr. J. H. Smith	100
62	Mr. J. H. Smith	100
63	Mr. J. H. Smith	100
64	Mr. J. H. Smith	100
65	Mr. J. H. Smith	100
66	Mr. J. H. Smith	100
67	Mr. J. H. Smith	100
68	Mr. J. H. Smith	100
69	Mr. J. H. Smith	100
70	Mr. J. H. Smith	100
71	Mr. J. H. Smith	100
72	Mr. J. H. Smith	100
73	Mr. J. H. Smith	100
74	Mr. J. H. Smith	100
75	Mr. J. H. Smith	100
76	Mr. J. H. Smith	100
77	Mr. J. H. Smith	100
78	Mr. J. H. Smith	100
79	Mr. J. H. Smith	100
80	Mr. J. H. Smith	100
81	Mr. J. H. Smith	100
82	Mr. J. H. Smith	100
83	Mr. J. H. Smith	100
84	Mr. J. H. Smith	100
85	Mr. J. H. Smith	100
86	Mr. J. H. Smith	100
87	Mr. J. H. Smith	100
88	Mr. J. H. Smith	100
89	Mr. J. H. Smith	100
90	Mr. J. H. Smith	100
91	Mr. J. H. Smith	100
92	Mr. J. H. Smith	100
93	Mr. J. H. Smith	100
94	Mr. J. H. Smith	100
95	Mr. J. H. Smith	100
96	Mr. J. H. Smith	100
97	Mr. J. H. Smith	100
98	Mr. J. H. Smith	100
99	Mr. J. H. Smith	100
100	Mr. J. H. Smith	100

L'ÉTUDE DE QUELQUES COMBINAISONS COMPLEXES DU TI(III) PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION EN INFRAROUGE

PAR

I. BERDAN et N. CALU

1. Introduction

Le grand nombre de combinaisons complexes générées par $Ti(III)$ ont des nombres de coordination différents, donc des formes géométriques différentes.

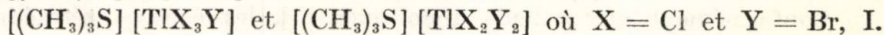
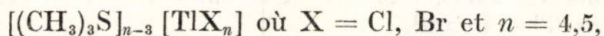
Récemment les recherches dans ce domaine sont dirigées vers l'éclaircissement des structures de ces combinaisons du $Ti(III)$ par une large gamme de méthodes d'investigation. La recherche par les spectres en infrarouge (IR) fournit des informations des plus utiles.

Les données de la littérature ne concordent cependant pas toujours. Tandis que W a t a n a b e et collaborateurs [1], [2], par exemple, admettent pour les tétrabromothallates d'ammonium, de potassium et d'autres qui contiennent l'anion $TiBr_4^-$ une configuration plan-quadratique, D_{4h} , S p i r o [3] attribue aux anions $TiBr_4^-$ des mêmes complexes, une configuration tétraédrique, T_d .

Dans cette Note on présente les caractéristiques des spectres IR pour une série de combinaisons complexes à anions halogénothallates(III) et à cation $[(CH_3)_3S]^+$ [4].

2. Résultats et discussions

On a effectué l'étude spectrophotométrique d'une série de huit combinaisons complexes [4] de types :



On effectue l'étude des spectres IR en se basant sur les fréquences caractéristiques des groupements contenus par les réactants et par les combinaisons complexes respectives.

On a utilisé les appareils ci-dessous : spectrophotomètre SP-200 (5 000 ... 650 cm^{-1}), UR-20 (700 ... 400 cm^{-1}) et Perkin-Elmer 325 (400 ... 200 cm^{-1}). Dans le domaine 5 000 ... 400 cm^{-1} les spectres ont été obtenus par des échantillons pastillés en KBr et dans le domaine 400 ... 200 cm^{-1} , avec des suspensions dans le Nuyol soutenues par des fenêtres de polyéthylène.

Les spectres du domaine $5\,000 \dots 650 \text{ cm}^{-1}$ offrent des informations concernant la structure du cation. On constate que dans ce domaine, les spectres des complexes (fig. 1) sont identiques à ceux du cation $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]^+$. On remarque la vibration de valence symétrique, $\nu_{\text{CH}_3} = 2\,960 \text{ cm}^{-1}$, et celle de la valence asymétrique, $\nu_{\text{CH}_3} = 3\,130 \text{ cm}^{-1}$, du halogénure de sulfonium, qui apparaissent légèrement déplacées vers les fréquences plus hautes dans les spectres des complexes. Les vibrations de déformation symétrique, $\delta_{\text{CH}_3} = 1\,330 \text{ cm}^{-1}$, et de déformation asymétrique, $\delta_{\text{CH}_3} = 1\,420 \text{ cm}^{-1}$, apparaissent pratiquement non modifiées dans les complexes. On y retrouve aussi la vibration de valence $\nu_{\text{C-S}} = 642 \text{ cm}^{-1}$, qui correspond au ligand libre.

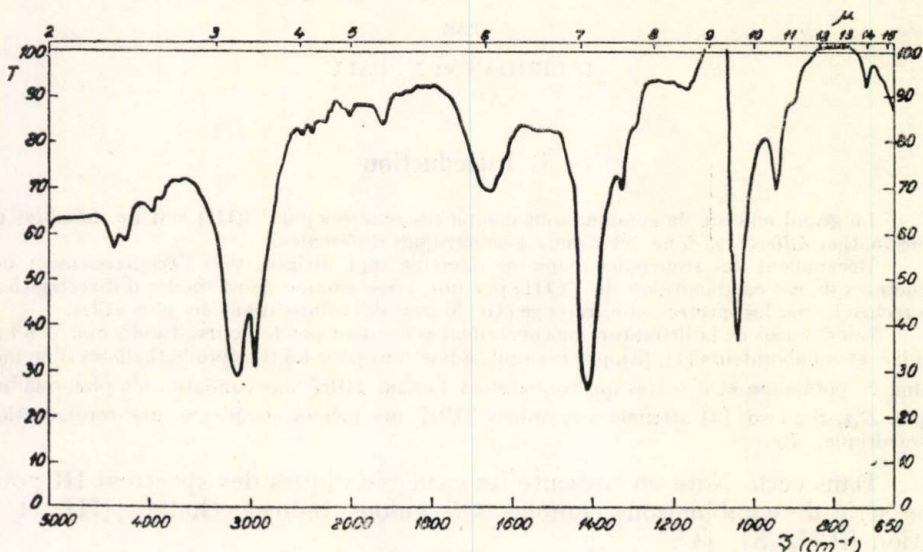


Fig. 1. — Spectre IR de la combinaison complexe $[(\text{CH}_3)_3\text{S}][\text{TlCl}_4]$.

Les informations les plus importantes sont fournies cependant par l'analyse des spectres IR de fréquences plus basses car dans ce domaine apparaissent les vibrations des liaisons $\text{Tl}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{halogène}$) et en général, les vibrations des liaisons $\text{Tl} - \text{ligand}$.

Conformément aux calculs théoriques [5], les espèces tétraédriques TlX_4^- , T_d , présentent quatre vibrations dont deux seulement sont actives en IR, ν_3 et ν_4 . Dans le spectre Raman toutes ces vibrations sont actives. Pour les espèces TlX_3Y^- et TlX_2Y_2^- , en accord avec le changement de la symétrie dans le sens de son abaissement de T_d à C_{3v} , respectivement C_{2v} , les spectres des complexes correspondants se compliquent par l'apparition des scindements des vibrations dégénérées. En outre, les vibrations de symétrie T_d , inactives en IR, deviennent actives dans le même domaine, de sorte que dans la symétrie C_{3v} on prévoit l'existence d'un nombre de six vibrations actives en IR, pendant que dans la symétrie C_{2v} apparaissent neuf vibrations.

La corrélation entre les trois symétries mentionnées est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1

Symétrie	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(R)$	$F_2(R)$
C_{3v}	$A_1(IR)$	$E(R)$	$A_2(IR) + E(IR)$	$A_1(IR) + E_1(IR)$
C_{2v}	$A_1(IR)$	$A_1(IR) + A_2(R)$	$A_2(IR) + B_1(IR) + B_2(IR)$	$A_1(IR) + B_1(IR) + B_2(IR)$

R — Raman, IR — Infra-rouge.

Les spectres des combinaisons complexes dans le domaine $400 \dots 200 \text{ cm}^{-1}$ sont données dans les fig. 2 ... 4.

Les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec les calculs théoriques et aussi avec quelques données de la littérature concernant la structure des halogénures de Tl (III) avec des cations différents. Pour l'anion TlCl_4^- faisant partie de la combinaison $[(\text{CH}_3)_3\text{S}] [\text{TlCl}_4]$ les données expérimentales confirment la configuration tétraédrique. Dans le spectre de cet anion apparaissent deux bandes de vibration, $\nu_3 (\text{Tl}-\text{Cl}) = 301 \text{ cm}^{-1}$ et

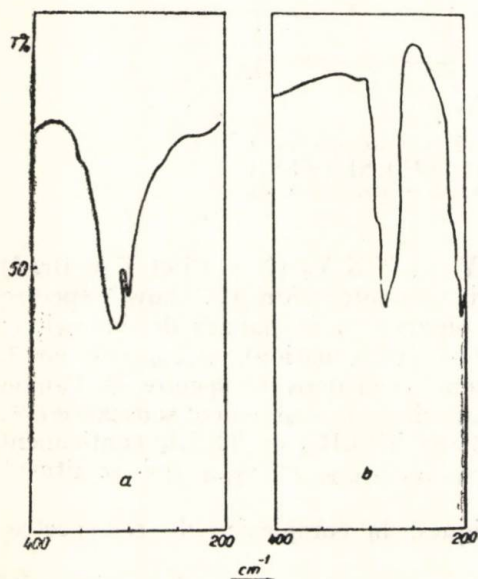


Fig. 2. — Spectres IR des sels complexes de type $[(\text{CH}_3)_3\text{S}] [\text{TlX}_4]$: a — X = Cl, b — X = Br.

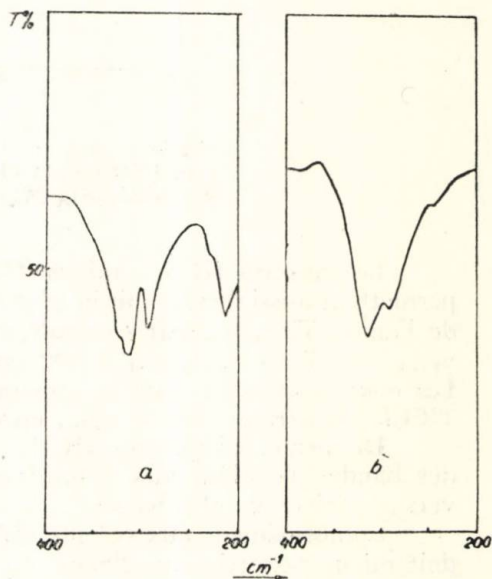


Fig. 3. — Spectres IR des sels complexes de type $[(\text{CH}_3)_3\text{S}] [\text{TlCl}_3\text{Y}]$: a — Y = Br, b — Y = I.

$\nu_4(\text{Tl}-\text{Cl}) = 312 \text{ cm}^{-1}$. Les mêmes types de bandes apparaissent dans le spectre du complexe ayant comme anion TlBr_4^- , à savoir: $\nu_3(\text{Tl}-\text{Br}) = 240 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4(\text{Tl}-\text{Br}) = 205 \text{ cm}^{-1}$.

Même la valeur du rapport $\nu_3(\text{Tl}-\text{Br})/\nu_3(\text{Tl}-\text{Cl}) = 0,79$ est caractéristique pour les complexes métalliques à anions X^- [6]. Normalement, les vibrations qui correspondent à l'anion TlI_4^- apparaissent sous 200 cm^{-1} , domaine que l'on n'a pas pu investiguer avec les appareils dont on a disposé.

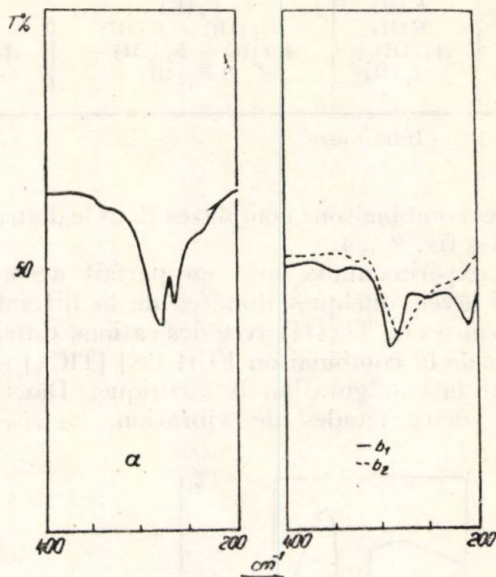


Fig. 4. — Spectres IR des sels complexes de type $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2[\text{TlCl}_5]$ et $[(\text{CH}_3)_3\text{S}][\text{TlCl}_2\text{Y}_2]$: a — $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2[\text{TlCl}_5]$, b — $\text{Y} = \text{Br}$, c — $\text{Y} = \text{I}$.

Les spectres IR des anions TlX_3Y^- et TlX_2Y_2^- ($\text{X} = \text{Cl}$ et $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$) permettent aussi d'entrevoir la géométrie pseudotétraédrique. Dans le spectre de l'anion TlCl_3Br^- , par exemple, on observe trois bandes de vibration: $\nu_{\text{Tl}-\text{Cl}} = 307 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_d(\text{Tl}-\text{Cl}) = 292 \text{ cm}^{-1}$ (d — déformation), $\nu_{\text{Tl}-\text{Br}} = 208 \text{ cm}^{-1}$. Les deux premières bandes apparaissent aussi dans le spectre de l'anion TlCl_3I^- , la dernière bande $\nu_{\text{Tl}-\text{I}}$ en étant située probablement sous 200 cm^{-1} .

De même, les spectres IR des anions $\text{TlCl}_2\text{Br}_2^-$ et $\text{TlCl}_2\text{I}_2^-$ contiennent des bandes associées aux vibrations $\nu_{\text{Tl}-\text{Cl}}$, $\nu_{\text{Tl}-\text{Br}}$ et $\nu_{\text{Tl}-\text{I}}$ qui se situent vers des fréquences plus basses.

Conformément aux calculs théoriques, la complexité de ces spectres doit mieux ressortir sous 200 cm^{-1} .

Le spectre IR de l'anion TlCl_5^{2-} présente deux bandes d'intensité moyenne situées, respectivement, à 273 cm^{-1} et à 258 cm^{-1} , attribuées aux vibrations ν_1 , respectivement ν_7 , de la symétrie C_{4v} , par rapport avec le

spectre de la combinaison BrF_5 [7] dont la symétrie C_{4v} diffère totalement de celle bipyramidal-trigonale, D_{3h} , qui correspond à une autre combinaison, SbCl_5 [8].

3. Conclusions

La structure des anions de types $[\text{TiX}_n]^{3-n}$, où $X = \text{Cl}, \text{Br}$ et $n = 4, 5$, TiX_3Y^- et TiX_2Y_2^- , où $X = \text{Cl}$ et $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$, est fonction de la nature des anions, du nombre de coordination et d'autres facteurs. Les anions de type TiX_4^- où $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ont une symétrie T_d ; les anions de type TiX_3Y^- et TiX_2Y_2^- ont une symétrie C_{3v} , respectivement C_{2v} . L'anion TiCl_5^{2-} présente une symétrie C_{4v} .

Reçue le 21 novembre 1975

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie et Technologie
chimique

BIBLIOGRAPHIE

1. Watanabe T., Atoji M., Okazaki C., *Acta Cryst.*, **3**, 405 (1950).
2. Watanabe T., Atoji M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3 819 (1950).
3. Spiro T. G., *Inorg. Chem.*, **6**, 569 (1967).
4. Berdan I., Calu N., *Bul. Inst. polit. Iași*, **XXI (XXV)**, 3-4, s. II (1975).
5. Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry Compounds*. J. Wiley & Sons. Inc., New-York - London, 1973, 110.
6. Delwaille M., *C.R. Ac. Sci., Paris*, **238**, 2522 (1954).
7. Dowell R. S., Aspray L. B., *J. Chem. Phys.*, **37**, 165 (1962).
8. Condrate R. A., Nakamoto K., *Bull. Soc. Chem. Japan*, **39**, 1 108 (1966).

STUDIUL UNOR COMBINAȚII COMPLEXE CU Ti(III) PRIN SPECTROSCOPIE DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU

(Rezumat)

Se studiază spectrele IR ale sărurilor complexe de tipul $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_{n-3}[\text{TiX}_n]$, cu $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ și $n = 4$ și 5. Este investigat atât domeniul $5\,000 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$ cât și cel de joasă frecvență, $400 \dots 200 \text{ cm}^{-1}$.

Caracteristicile spectrelor IR, în special în domeniul $400 \dots 200 \text{ cm}^{-1}$, permit atribuirea unor structuri compușilor studiați, în acord cu datele din literatură. S-a stabilit astfel că anionii TiCl_4^- și TiBr_4^- din complexii cu $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]^+$, adoptă o simetrie T_d . În același mod, anionii TiX_3Y^- și TiX_2Y_2^- , unde $X = \text{Cl}$ și $\text{Y} = \text{Br}$ sau I , din aceiași complexi, prezintă o simetrie C_{3v} , respectiv C_{2v} .

VOLTAMMETRICAL BEHAVIOUR OF SOME DERIVATIVES OF VITAMIN B₁₂

BY

AL. DUCA and MARIA GABURICI

1. Introduction

The biosynthetical manufacture of vitamin B₁₂ involves a series of determinations during the fermentation, separation and purification stages in order to prevent the formation of some less active or even inactive derivatives of vitamin B₁₂ such as B₁₂ - OH, F.B. (factor B) etc. Spectrophotometrical analysis has the disadvantage that all derivatives have the same colour, so that, their quantitative determination cannot be done without their preliminary separation [1].

The indirect determination of vitamin after its mineralization cannot be carried out before the free cobalt removal, fact that requests much work. Therefore, it is necessary to find some rapid and sensitive methods for determination of either one derivative in the presence of other or low quantities of free cobalt together with vitamin.

In a previous paper [2] we reported our investigations about the finding the possibility of analytical determination of vitamin B₁₂ using the anodic voltammetry method. The present paper deals with the study of voltammetrical behaviour of some natural and synthetical derivatives of vitamin B₁₂, the behaviour that is much controlled by the substituent nature. For this reason, we have investigated, separately, for each derivative the influence of experimental parameters which determine both the pre-electrolysis step and the anodic stripping, namely, the nature and concentration of supporting electrolyte, pH, pre-electrolysis time, pre-electrolysis potential (E_e) etc.

2. Experimental

The experiments have been carried out using a mercury film stationary electrode, obtained by electrolytic deposit from a solution of Hg(NO₃)₂ on a wire of platinum, having a length of 11 mm and a diameter of 0.8 mm, welded in a glass tube loaded with mercury by means of which the connections with polarograph is realized. The recording of the anodic stripping curves have been carried out on the LP-55 and LP-60 polarographs.

All potential measurements have been made using a saturated calomel electrode. Cathodic deposit and anodic stripping have been performed

at the temperature of 21°C in a thermostated cell. The volume was maintained constant. All solutions were prepared using tridistilled water and stored in a dark space to avoid the decomposition of vitamin by the light. To remove O_2 from solution, before pre-electrolysis step, the solution was deaerated with purified nitrogen. The stirring of solution during cathodic deposit was accomplished by means of an electromagnetical stirrer.

3. Results and Discussion

3.1. The Behaviour of Ciancobalamin

Ciancobalamin is a coordinative complex of Co(III). It is a natural compound of highest complexity from all known up to now, and the single from vitamins which has in its structure a metal (Fig. 1). Being a very stable complex, the determinations made by us are referring to larger concentration, namely $10^{-4} \dots 10^{-5}$ M.

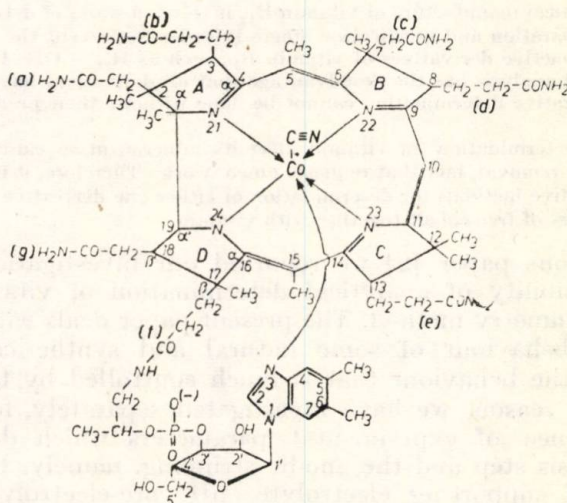


Fig. 1. — The structure of vitamin B₁₂.

In order to study the possibility of quantitative determination of vitamin B₁₂, more supporting electrolytes of different concentrations and pH have been utilized (Table 1).

The utilization of the first two solutions for determination of low quantities of cobalt on mercury stationary microelectrode was reported by Markova and Sinyakova [3]. In KSCN 0.1 M as supporting solution vitamin B₁₂ exhibits an anodic stripping peak at a potential of about -0.41 V. The magnitude of this peak depends on both the component concentration and concentration of supporting electrolyte. From the results obtained we have been seen that in both KSCN and NH₄SCN,

Table 1

The Supporting Electrolytes Utilized for Determination of Vitamin B₁₂

Solution \ Concentration	0.1 M	0.5 M	1 M
	pH		
KSCN	7.70	7.64	7.04
NH ₄ SCN	6.40	5.30	4.75
NH ₄ ClO ₄	5.16		

up to 0.5 M, the concentration of supporting electrolyte does not influence the magnitude of anodic peak; further on, as the concentration increases, a diminishing of the influence can be seen. The best results and the best reproducibility of anodic stripping curves are obtained using a solution of KSCN 0.1 M. The comparative data as regards the behaviour of ciancobalamin in different supporting solutions are listed in Table 2.

Table 2

Influence of Supporting Electrolyte over Anodic Stripping of Vitamin B₁₂

Supporting electrolyte	NH ₄ SCN 0.1 M	KSCN 0.1 M	NH ₄ ClO ₄ 0.1 M	Operating conditions
$\bar{h}$, [mm]	49,5	60	31.5	$E_e = -1.1$ V, $s = 1/20$ $t = 10$ min. $c = 10^{-4}$ M

In order to select the optimum pre-electrolysis potential, the cathodic deposits were carried out under potentials ranging from -0.8 to -1.4 V. As can be seen from Fig. 2, the highest sensitivity is obtained in the case of pre-electrolysis stage performed at -1.1 V.

Another parameter that influences the magnitude and symmetry of anodic stripping peaks is pre-electrolysis time. At short cathodic depositing times, the dependence is linear; at depositing times larger than 20 min, the linearity is not maintained and the anodic curves are out of shape.

The influence of cathodic depositing time in different supporting solutions is given in Table 3; the values corresponding to height of anodic peak ($\bar{h}$), represents the mean value of 4...5 determinations, performed under the same conditions, on the same electrode without renewing its surface.

Selecting properly both the pre-electrolysis time and potential and supporting electrolyte, a linear dependence can be obtained between the concentration of ciancobalamin and height of anodic stripping peak. The

Table 3

Influence of Pre-electrolysis Time over Anodic Peak Height Obtained at Determination of Ciancobalamin ($E_e = -1.1$ V, $E_{rec} = -0.8$ V and $s = 1/20$)

KSCN 0.1 M		NH ₄ SCN 0.1 M		NH ₄ ClO ₄ 0.1 M + LiCl 1 M	
t , [min]	$\bar{h}$, [mm]	$\bar{t}$, [min]	$\bar{h}$, [mm]	t , [min]	$\bar{h}$, [mm]
5	34	5	17.5	5	0
10	42	10	28	10	18
15	51	15	49	15	23

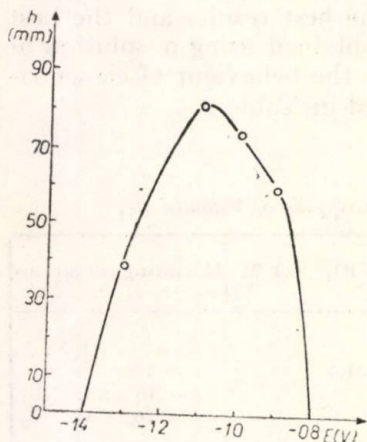


Fig. 2. — Influence of pre-electrolysis potential over the anodic stripping peak height; $C_{B_{12}} = 10^{-4}$ M, supporting electrolyte—KSCN 0.1 M, $t_e = 15$ min, $\omega = 400$ mV/min, $s = 1/20$.

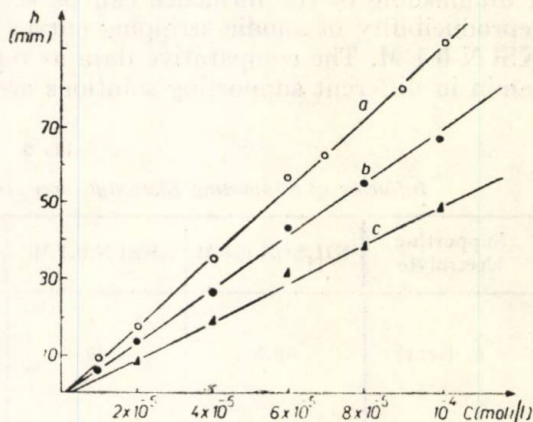


Fig. 3. — The calibration curves for determination of vitamin B₁₂ in the concentration range of 10^{-5} ... 10^{-4} M in the following supporting electrolytes: a — KSCN 0.1 M, b — NH₄SCN 1 M, c — NH₄ClO₄ 0.1 M; $t_e = 15$ min, $E_e = -1.1$ V, $s = 1/20$, $\omega = 400$ mV/min.

calibration curves for the determination of vitamin B₁₂ in the concentration range of 10^{-5} ... 10^{-4} M are plotted in Fig. 3.

Being a stable complex, its behaviour has been studied comparatively with the complex $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ which has its stability constant $K = 10^{64}$. The complex and its solutions with different concentrations were prepared according to [4]. The absence of free CN^- was verified using a selective ion membrane electrode. Under the conditions of ciancobalamin determination, the complex $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ does not exhibit a significant anodic wave.

The possibility of determination of low quantities of cobalt together with vitamin B₁₂ has a great importance. For this reason, low quantities of cobalt were added to the solution of cobalamin 10^{-4} M and anodic peaks

were recorded under the same conditions used for determination only of vitamin, for a pre-electrolysis time of 3 min, when usually peaks are not detectable in the case of cobalamin. The obtained results, statistically processed, are summarized in Table 4.

Table 4

The Data Referring to the Possibility of Co(II) Determination together with Vitamin B₁₂, Statistic Processed

Run	Co added μg	Co found		Statistic values
		μg	%	
1	2.50	2.60	104	$n = 7$
2	4.00	3.85	96.25	$\bar{X} = 100.18\%$
3	6.00	5.75	95.83	$S^2 = 11.24$
4	8.00	8.28	103.50	$S = 3.35$
5	11.00	11.30	102.72	$S_m = 1.26$
6	14.00	13.90	99.28	$\alpha = 0.05$
7	16.00	15.95	99.68	$t = 2.44$
				$\epsilon = \pm 2.44 \times 1.26$
				$A = (100.18 \pm 3.074)\%$

3.2. The Behaviour of Factor B

Cobinamid (F.B.) is the principal compound in biosynthesis of vitamin B₁₂. From biological point of view, it is inactive but there is the possibility of its transformation through biosynthesis in vitamin B₁₂.

From our experiments as regards the voltammetrical behaviour in different supporting electrolytes, due to its great stability there are not recordable anodic peaks even for high concentrations and long pre-electrolysis times, but low quantities of vitamin B₁₂ can be determined together with F.B.

3.3. The Behaviour of B₁₂-NO

From the view point of their stability, this derivative follows after F. B. and due to this fact, well defined anodic waves have been obtained only at concentrations not lower than 10^{-4} M, for pre-electrolysis time long enough. Its behaviour in different supporting electrolytes is given in Table 5.

Table 5

Influence of Pre-electrolysis Time over the Magnitude of Anodic Stripping Peak of B₁₂-NO in Different Supporting Electrolytes ($E_e = -1.1$ V, $E_{rec} = -0.8$ V, $s = 1/10$)

Solution Time, [min]	NH ₄ SCN 1 M	KSCN 0.1 M	NH ₄ ClO ₄ 0.1 M
	$\bar{h}$, [mm]		
10	18	0	0
15	38	12	0
20	40	21	6

The best results are obtained using NH_4SCN 1 M as supporting electrolyte. The great disadvantage of this solution is the rapid enough degradation of electrode, namely after 5 ... 6 experiments its surface must be regenerated. In this solutions $E_{\text{opt.}} = -1.1$ V and $E_{\text{max.}} = -0.42$ V.

3.4. The Behaviour of $\text{B}_{12}-\text{SO}_3$

From the view point of their stability, derivative $\text{B}_{12}-\text{SO}_3$ is situated between ciancobalamin and $\text{B}_{12}-\text{NO}$. The best supporting electrolyte was NH_4SCN 0.1 M, in which the anodic peaks are obtained with very good reproducibility at $E = -0.38$ V (Fig. 4). The anodic curves have been recorded using the same electrode without its surface regeneration. The optimum pre-electrolysis potential, determined experimentally, as it comes out from Fig. 5, is -1.2 V.

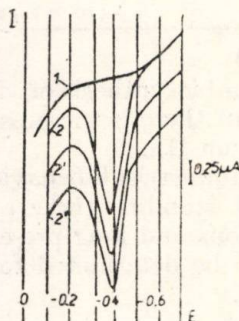


Fig. 4. — The anodic stripping curves of $\text{B}_{12}-\text{SO}_3$ in NH_4SCN 0.1 M; $E_e = -1.2$ V, $E_{\text{rec.}} = -0.7$ V, $t_e = 10$ min, $C_{\text{B}_{12}-\text{SO}_3} = 10^{-4}$ M, $s = 1/10$; 1—supporting electrolyte line, 2, 2' and 2''—anodic stripping curves recorded on the same electrode surface.

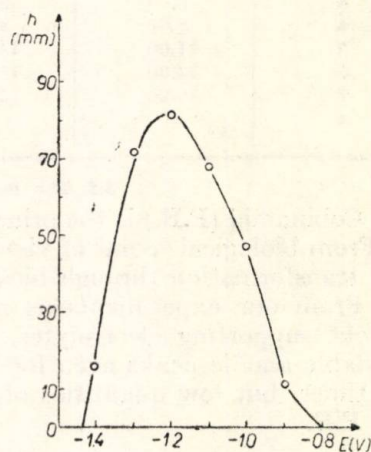


Fig. 5. — Influence of the pre-electrolysis potential over the anodic stripping of $\text{B}_{12}-\text{SO}_3$ in NH_4SCN ; $t_e = 15$ min, $E_{\text{rec.}} = -0.8$ V, $s = 1/10$.

3.5. The Behaviour of $\text{B}_{12}-\text{OH}$

Since hydroxycobalamin has a less stability, much less of its concentration, even to 10^{-6} M, can be determined. For this derivative we have studied the optimum conditions of pre-electrolysis stage.

From all supporting electrolytes utilized, only the ammonia buffer, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ 0.1 M, gives the possibility to obtain some reproducible and symmetrical anodic peaks with $E_{\text{max.}} = -0.35$ V and optimum value of pre-electrolysis potential of -1.1 V.

For low pre-electrolysis times, a linear dependence of anodical peak height against time is obtained (Fig. 6).

The low concentrations of $B_{12}-OH$ can be determined using the calibration curves plotted in Fig. 7.

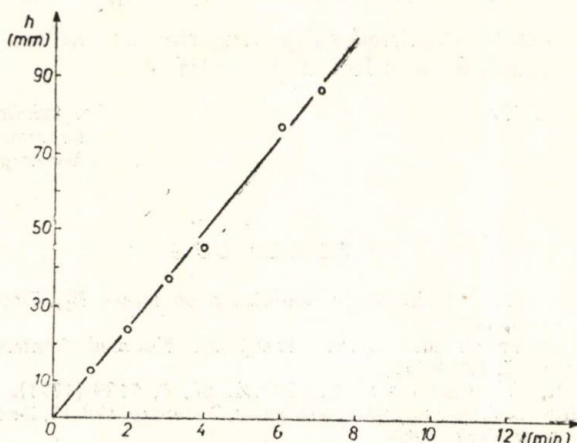


Fig. 6. — Influence of the pre-electrolysis time over the anodic stripping peak height of $B_{12}-OH$ 10^{-4} M in KSCN 0.1 M; $E_e = -1.1$ V, $E_{rec.} = -0.8$ V, $s = 1/50$.

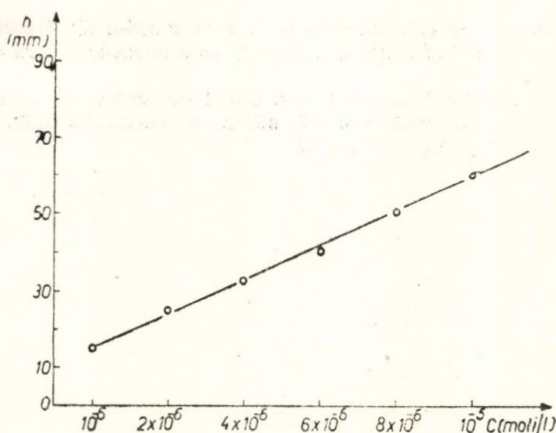
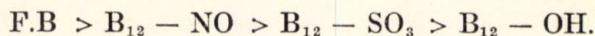


Fig. 7. — Calibration curve of $B_{12}-OH$ in the concentration range of $10^{-5} \dots 10^{-6}$ M in the ammonia buffer as supporting electrolyte; $E_e = -1.1$ V, $E_{rec.} = -0.8$ V, $s = 1/50$, $t_e = 15$ min.

Due to its less stability, $B_{12}-OH$ can be determined with good results together with $B_{12}-NO$ and $B_{12}-SO_3$ in ammonia buffer solution.

4. Conclusions

From the experiments carried out, we can say that from the voltammetrical point of view, the stability of vitamin derivatives follows the order :



The same fact was verified subjecting the derivatives to UV irradiation. The most degradable was found $B_{12}-OH$.

Received, December 19, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic
Chemistry and Technology

REFERENCES

1. Goldstein S., *Contribuții la chimia analitică a vitaminei B₁₂*. Doctoral Thesis, Polytechnic Inst., Jassy, 1975.
2. Duca Al., Găburici M., Papers of the Third National Conference on Analytical Chemistry, I, 133 (1971).
3. Маркова И., Синякова А., *ЖАХ*, 26, 6, 1139 (1971).
4. Brauer G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. Vol. II, 2-nd Edition, Academic Press, New York, 1963.

COMPORTAREA VOLTAMPEROMETRICĂ A UNOR DERIVAȚI AI VITAMINEI B₁

(Rezumat)

S-a studiat comportarea voltamperometrică a vitaminelor din familia B₁₂ (F.B., B₁₂ - NO, B₁₂ - SO₃ și B₁₂ - OH) în funcție de natura și concentrația soluției de bază, potențialul și timpul de electroliză.

Se interpretează rezultatele obținute din punct de vedere al aplicabilității practice, pentru determinarea cantităților mici de Co(II) alături de cianocobalamină, precum și dozarea B₁₂ - OH alături de B₁₂ - SO₃, B₁₂ - NO și F.B.

COMPUȘI AI Ni(II) CU DERIVAȚI AI ACIDULUI FOSFINIC

DE

I. ROȘCA

1. Introducere

Extinderea cercetărilor în domeniul compușilor proveniți de la cationii metalelor cu derivați ai acidului fosfinic s-a concretizat, în ultimii ani, prin sinteza și studiul a numeroși compuși cu proprietăți deosebite [1] ... [10].

Studiile efectuate cu privire la acești compuși relevă marea stabilitate termică [1], [2], [6] ... [10] și conservarea proprietăților elastice la temperaturi foarte scăzute [3] ... [5]. S-a constatat că mulți dintre acești compuși, pe lângă o termostabilitate ridicată posedă și proprietăți de semiconductori, izolatori electrice și rezistență în medii corozive [6] ... [10].

În această lucrare se continuă cercetarea proprietăților compușilor proveniți de la cationi ai metalelor cu derivați ai acidului fosfinic, prezentându-se un studiu al compușilor obținuți din acetilacetonat de Ni(II) și acizii difeniltiofosfinic, difenilditiofosfinic, dibutilfosfinic, dietilfosfinic, dietiltiofosfinic și dietilditiofosfinic.

2. Partea experimentală

2.1. Sinteza, determinarea compoziției, masa moleculară și gradul de dispersitate

Compușii studiați au fost obținuți în topitură sau prin refluxare în benzen, toluen, butanol sau etanol a reactanților respectivi. În acest scop au fost luate cantități stoechiometrice de acetilacetonat de Ni(II) și de acid difeniltiofosfinic, difenilditiofosfinic, dibutilfosfinic, dietilfosfinic, dietiltiofosfinic sau dietilditiofosfinic, care s-au introdus într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent. Acetilacetonatul de Ni(II) și acizii fosfinici au fost sintetizați după metodele descrise în literatură [11] ... [16]. Balonul în care s-a efectuat sinteza a fost încălzit pînă la temperatura de fierbere a solvenților folosiți sau puțin peste temperatura de topire a reactanților (pentru sinteza în topitură) pînă cînd practic nu s-a mai putut identifica acetilacetona degajată.

Cantitățile de reactanți au fost luate în limitele 0,1 ... 0,01 moli iar solvenții în volume de 100 ml.

Reactanții sînt total solubili iar produsele de reacție sînt parțial solubile în solvenții organici utilizați. Separarea produselor de reacție s-a efectuat prin filtrare iar fracțiunile solubile prin evaporarea solvenților.

Din compoziția chimică a compuşilor obținuți rezultă că pentru fiecare cation Ni(II) corespund doi anioni ai acizilor fosfinici (tabelul 1).

Greutatea moleculară a fracțiunilor solubile, determinată crioscopic în benzen, este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția și greutatea moleculară a compuşilor obținuți

Compusul	Greutatea moleculară	Compoziție, [%]					
		Ni		C		P	
		teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
$[\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POS})_2]_n$ — Ni-II	8 590	11,2	10,6	54,1	53,8	11,8	11,0
$[\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2)_2]_n$ — Ni-III	6 650	10,6	10,0	51,0	52,1	11,1	11,8
$[\text{Ni}((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}_2)_2]_n$ — Ni-IV	5 200	14,6	14,8	47,6	47,2	15,3	14,8
$[\text{Ni}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2)_2]_n$ — Ni-V	4 860	19,6	19,1	31,8	28,5	20,6	19,1
$[\text{Ni}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POS})_2]_n$ — Ni-VI	5 850	17,8	17,1	28,9	27,9	18,6	17,1
$[\text{Ni}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2)_2]_n$ — Ni-VII	7 050	16,2	15,8	26,0	25,2	17,0	15,8

Gradul de dispersitate a fost determinat folosind ca metodă cromatografia pe gel. În acest scop s-a utilizat un aparat de tip Watter cu coloană umplută cu stirex și drept eluent ciclohexanona.

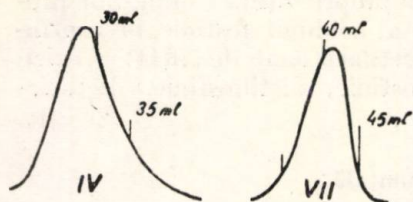


Fig. 1. — Diagrame înregistrate prin metoda cromatografică pe gel de stirex folosind ca eluant ciclohexanona, pentru compuşii: Ni-IV și Ni-VII.

Din înregistrările obținute la acest aparat se constată că partea de compuşii solubili în ciclohexanona prezintă un singur pic (fig. 1). Acest aspect denotă că fracțiunile solubile în ciclohexanona sînt relativ omogene ca structură și grad de polimerizare.

2.2. Analiza termogravimetrică

Analiza termogravimetrică s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey cu cantități de 50 mg la o viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ în intervalul de temperatură $20^\circ \dots 700^\circ\text{C}$.

Din studiul curbelor înregistrate rezultă că descompunerea termică are loc pe faze prin dezvoltare de gaze provenite de la radicalii alchil, aril și de la atomii de sulf din moleculele acizilor respectivi. Cele mai puternice legături din compuşii analizați sînt Ni—O și P—O, singurele care se păstrează și în produsele finale solide. Prin încălzire în aer compuşii analizați care conțin sulf trec în compuşii corespunzători oxigenați în care atomii de sulf sînt înlocuiți cu atomi de oxigen în aceeași proporție, obținîndu-se legături mai stabile P—O și Ni—O.

Deși se dispune de mai multe moduri și criterii de apreciere a stabilității termice, se va recurge, în această lucrare, la aprecierea acestora prin temperaturile caracteristice începutului descompunerii, a pierderii în greutate de 10%, de 25% și sfârșitul descompunerii (tabelul 2).

Tabelul 2

Temperaturile caracteristice descompunerii termice

Compusul	Începutul descompunerii termice °C	Temperatura corespunzătoare pierderii de		Sfârșitul descompunerii termice °C
		10%	25%	
Ni-II	280	350	430	610
Ni-III	275	340	420	600
Ni-IV	220	280	310	450
Ni-V	230	270	300	430
Ni-VI	210	250	290	420
Ni-VII	200	240	280	420

Din tabelul 2 se observă că temperaturile corespunzătoare pierderilor în greutate de 10% și 25% cât și cele corespunzătoare începutului și sfârșitului descompunerii termice sînt mai mici pentru compuși care conțin sulf și radicali alchil.

Compușii obținuți au o stabilitate termică mult mai mare decît compușii din care provin, confirmîndu-se faptul că grupările care nu au rezistat efectului caloric în monomeri s-au întărit prin polimerizare datorită formării ciclurilor chelate, mult mai stabile. Această concluzie concordă și cu rezultatele obținute de alți autori [17].

Compușii Ni(II) cu derivați ai acidului fosfinic au o stabilitate termică mai mare decît compușii similari ai Co(II) însă încep să se descompună la temperaturi mai mici decît compușii corespunzători ai Cr(III), UO_2^{2+} , Fe(III) și Mn(II) [10].

2.3. Cinetica reacției de descompunere termică

Studiul cinetic al reacțiilor de descompunere eterogenă poate fi efectuat prin mai multe metode dintre care metoda termogravimetrică, care folosește în diferite variante datele obținute prin înregistrare la derivatograf a curbelor T, DTA, TG, DTG, s-a impus în mod deosebit.

După metoda propusă de Freeman și Carroll [18] s-a calculat energia de activare și ordinul de reacție (tabelul 3), pentru fiecare treaptă de descompunere termică.

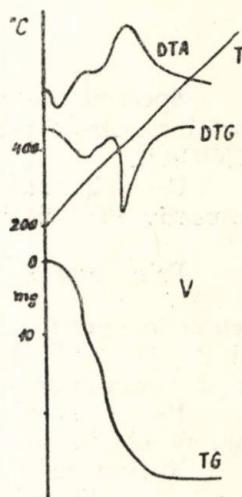


Fig. 2. — Derivatograma Ni-V.

Tabelul 3

Valorile ordinului de reacție și ale energiei de activare (kcal/mol) la descompunerea termică a compușilor obținuți

Compusul	Treapta I			Treapta II		
	Intervalul de temperaturi °C	Ordinul reacției n	Energia de activare E	Intervalul de temperaturi °C	Ordinul reacției n	Energia de activare E
Ni-II	280 ... 595	0,85	35	—	—	—
Ni-III	275 ... 385	0,88	38	385 ... 600	0,90	53
Ni-IV	220 ... 360	0,90	40	360 ... 450	0,95	55
Ni-V	230 ... 350	0,85	35	350 ... 430	0,90	50
Ni-VI	210 ... 340	0,90	32	340 ... 420	1,00	57
Ni-VII	200 ... 330	0,80	30	330 ... 425	0,90	50

Valorile fracționare ale ordinului de reacție se datoresc faptului că reacția chimică propriu-zisă este defavorizată de fenomenele de transport a compușilor volatili prin solid, de fenomenele de interfază sau fenomenele de „vaporizare” a componentei volatile la suprafața liberă a solidului.

2.4. Spectrele de absorbție în infraroșu

Spectrele de absorbție în infraroșu (IR) a compușilor sintetizați au fost înregistrate pentru domeniul $400 \dots 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ la un aparat de tip UNICAM.

Cel mai mult influențate sînt benzile de absorbție ale grupei PO_2 , respectiv POS și PS_2 .

Prin crearea legăturilor $\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{Ni}$ banda corespunzătoare frecvenței de vibrație a grupei $\text{P}=\text{O}$ se modifică ca urmare a alungirii legăturii $\text{P}=\text{O}$. Astfel apar, pentru compușii sintetizați, frecvențe mai mici în acest domeniu de absorbție decît pentru acizii liberi corespunzători.

Pentru acizii dialchilfosfinici utilizați, absorbția grupelor $\text{P}=\text{O}$ este situată în intervalul $1\,150 \dots 1\,180 \text{ cm}^{-1}$.

Notînd cu ν frecvența de vibrație corespunzătoare grupelor $\text{P}=\text{O}$ sau $\text{P}=\text{S}$ din acizii liberi și cu ν' frecvența de vibrație corespunzătoare aceleiași grupe din compușii respectivi ai Ni(II) se poate defini prin

$$\Delta\nu = \frac{\nu - \nu'}{\nu} \cdot 100$$

modificarea, în procente, a frecvenței de vibrație a grupelor răspunzătoare de crearea legăturilor de coordinație (tabelul 4).

Tabelul 4

Modificarea frecvenței caracteristice de vibrație a grupelor $P = O$ sau $P = S$ prin coordinare

Compus	Ni-II	Ni-III	Ni-IV	Ni-V	Ni-VI	Ni-VII
$\Delta\nu$	1,1	1,2	1,1	1,3	1,5	1,8

Din valorile prezentate în tabelul 4 rezultă că frecvența de vibrație a grupei $P = S$ se modifică mai mult prin coordinare decât cea a grupei $P = O$. Aceasta înseamnă că acizii diorganofosfinici care conțin S în loc de O sînt mai buni complexanți decât acizii oxigenați corespunzători.

2.5. Spectre de raze X

Spectrele de raze X au fost înregistrate la o instalație „Kristalloflex-Siemens” cu tub Roentgen cu radiații Cu(K) filtrate prin Ni, tensiunea anodică 35 kV și curentul de 12 mA. Tehnica iradierii se face prin transmisie folosind explorarea continuă a spectrului de difracție cu un contor Geiger-Müller montat pe un goniometru de textură. Domeniul de difracție utilizat în mod curent la acest aparat este de $2\theta = 10^\circ \dots 45^\circ$. Din spectrele de raze X s-a calculat gradul de cristalinitate după metoda descrisă în [19].

Din analiza valorilor gradului de cristalinitate (tabelul 5) rezultă următoarele constatări :

- O parte din compușii sintetizați au numai o ordine locală.
- O altă parte din compușii prezentați au un caracter bifazic care pe lângă starea de ordonare locală caracteristică stării amorfe prezintă și linii de difracție caracteristice stării cristaline.
- Gradul de cristalinitate este mai mic la compușii care conțin sulf față de compușii corespunzători la care sulful este înlocuit cu oxigen.
- Compușii proveniți de la acizi care conțin radicali organici voluminoși (radicali fenil) prezintă numai o ordine locală.

Tabelul 5

Gradul de cristalinitate

Compus	Ni-II	Ni-III	Ni-IV	Ni-V	Ni-VI	N-VII
Grad cristalinitate, [%]	0	0	48,8	53,2	45,6	39,8

3. Structura propusă a compușilor obținuți

Din analiza chimică a compușilor sintetizați rezultă că fiecărui ion de Ni(II) îi corespund doi anioni ai derivaților acidului fosfinic. Acești anioni fiind bidentăți prin intermediul atomilor de oxigen sau sulf asigură tetracoordinarea Ni(II).

După cum este cunoscut, în cazul numărului de coordinație patru, dispunerea liganzilor se realizează după vîrfurile unui tetraedru sau după vîrfurile unui pătrat (configurație tetraedrică respectiv plan—pătrat).

Din analiza spectrală (RES) efectuată la un spectrofotometru RES-IFA, București, rezultă că toți compușii sintetizați sînt diamagnetici. Compușii de coordinație în care ionul metalic central tetracoordinat are configurația d^8 (cazul Ni(II)) și sînt diamagnetici se consideră invariabil de structură plan—pătrat.

Această structură plan—pătrat poate fi privită ca reprezentînd cazul limită al distorsiunii obișnuite de la simetria octaedrică atunci cînd cei doi liganzi situați la o distanță mai mare sînt complet îndepărtați.

În literatura de specialitate se citează numeroase exemple de combinații complexe de Ni(II) cu structură plan—pătrat provenind de la liganzi cu atomi de O sau S [20], [21].

Din determinările de masă moleculară rezultă că toți compușii sintetizați se încadrează în categoria oligomerilor (tabelul 1). Așadar, unitățile structurale plan—pătrat, ca unități de bază în structura polimeră, vor determina configurația compușilor sintetizați.

Conexiunea structurilor plan—pătrat se realizează prin intermediul atomilor de fosfor tetracoordinați de structură tetraedrică (din anionii derivaților acidului fosfinic).

Structura propusă a acestor compuși este în acord cu datele experimentale și cu indicațiile din literatură (fig. 3) [20], [21].

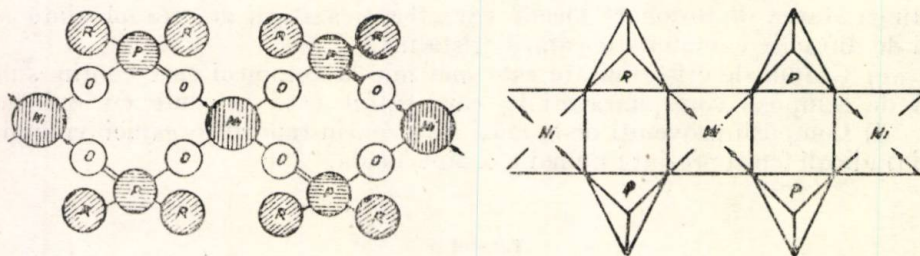


Fig. 3. — Structura propusă a compușilor sintetizați.

4. Posibilități de aplicare a compușilor sintetizați

Compușii sintetizați prezintă pe lângă importanță teoretică și una practică.

Din analiza derivatografică rezultă că majoritatea compușilor sintetizați au stabilitate termică remarcabilă.

Toți compușii sintetizați aderă pe suprafețe metalice, mase plastice și sticlă și rezistă foarte bine în medii agresive la temperaturi de 100° ... 105° C (soluții de acizi, baze, săruri). Din această cauză se recomandă ca acoperitori anticorozivi.

Compusul Ni-III prezintă proprietăți de birefringență.

Au fost determinate conductibilitățile electrice în atmosferă obișnuită în intervalul de temperatură 20° ... 200° C cu megohmmetrul Tesla-283 folosind electrozi de aluminiu cu secțiune transversală de 1 cm². Conductibilitățile electrice determinate la temperatura de 20°C sînt de 10⁻¹⁶ Ω⁻¹ cm⁻¹ iar valorile energiei de activare de ordinul zecilor de eV.

Înlocuirea oxigenului cu sulf în liganzii din compușii de coordinație sintetizați contribuie la scăderea conductibilității electrice și la mărirea energiei de activare. Acest fapt se datorește probabil deosebirilor de electro-negativitate și polarizabilitate ale S față de O.

Pentru compușii sintetizați s-a determinat valoarea pierderilor dielectrice și a tensiunii de străpungere.

Tensiunea de străpungere este egală cu 5,5 ... 6,0 kV/mm, pentru toți compușii sintetizați.

Valoarea pierderilor dielectrice, determinată prin valorile tg δ, este cuprinsă în intervalul 3,5 ... 4%.

Compușii care conțin atomi de O în acizii fosfinici utilizați au o pierdere dielectrică puțin mai mare (cu aproximativ 2%) decât similarii lor care conțin S.

Pe baza proprietăților dielectrice determinate experimental și prezentate mai sus, compușii sintetizați se pot recomanda și ca izolatori electrici.

Primită la 8 noiembrie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie și tehnologie
anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Block P. B., Simkin J., Ocone R. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1749 (1962).
2. Block P. B., Rose H. S., Schaumann C. W., Roth S. E., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3200 (1962).
3. Saraceno J. A., Block P. B., Inorg. Chem., **3**, 1699 (1964).
4. Selwyn H., Rose H. S., Block P. B., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2076 (1965).
5. Crescenzi V., Giancotti V., Ripamonti A., J. Am. Chem. Soc., **88**, 391 (1966).
6. Golgoțiu T., Roșca I., Bul. Inst. polit. Iași, **XVII (XXI)**, 1-2, s. II, 1 (1971).
7. Golgoțiu T., Roșca I., Makromolek. Chemie, **160**, 59 (1972).
8. Golgoțiu T., Roșca I., Comunicare la al 39-lea Congres de chimie industrială, Buc., 1970.
9. Голгоциу П., Рошка И., Высокомолек. соед., **9**, 2086 (1973).
10. Roșca I., *Compuși termostabili ai Mn, Cr, Fe, UO₂, Co și Ni cu derivați ai acidului fosfinic*. Teză de doctorat, Inst. polit., Iași, 1975.
11. Charles G. R., Chem., **62**, 440 (1938).
12. Higur A. W., Vogel W. P., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1864 (1955).
13. * * *Organische Phosphorverbindungen*. Teil 1, Stuttgart, 1963.
14. Петров А. К., Близнюк К. Н., Короткова П. В., ЖОХ, **9**, 2995 (1960).
15. Kuhen W., Angew. Chem., **71**, 162 (1959).

16. Мастрюкова А. Т., ЖОХ, **31**, 507 (1961).
17. Mortimer C., *Thermochimica Acta*, **3**, 265 (1974).
18. Freeman S. E., Carrol B., *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
19. Hermans H. P., *J. Polym. Sci.*, **4**, 709 (1960).
20. Brezeanu M., Spacu P., *Chimia combinațiilor complexe*, EDP, Buc., 1974.
21. * * * *Исследования по химии селатных соединений*. Изд. Штиинца, Кишинев, 1971.

СОЕДИНЕНИЯ $Ni(II)$ С ДЕРИВАТАМИ ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Резюме)

Получены координационные соединения $Ni(II)$ с дериватами фосфиновой кислоты.

Полученные продукты исследованы с помощью элементарного анализа, ИК и ЭПР-спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализов.

На основании экспериментальных и литературных данных автор предлагает структуру этих соединений.

THE OXIDATION OF AMINO ACIDS BY RARE METAL CATIONS

BY

R. S. DIXIT and S. N. SRIVASTAVA

1. Introduction

The kinetic studies of the oxidation of methionine and cysteine are scanty in literature. The oxidation of methionine by Ce(IV) and V(V) is measurably slow at ordinary temperature while cysteine oxidation by these rare metal cations is measurably fast. Hence the methionine oxidation has also been studied employing Os(VIII) as catalyst. Hence the present paper deals with stoichiometry and product analysis of the reaction products found during the reaction. The paper also gives the kinetic parameters calculated from these studies.

2. Experimental

Ceric sulphate was E. Merck (G. R.) quality, methionine (B.D.H.) AR quality and cysteine (Koch Light), were of AnalaR grade, all reagents used were of AnalaR grade. No further purification of ceric sulphate was necessary because other traces of rare earth impurities do not interfere [1], [2]. Sodium perchlorate (E. Merck) was used as such and the traces of organic impurities in perchloric acid E. Merck (G.R.) quality referred to by Adams [3] could not be detected in our case.

A stock solution of ceric sulphate was prepared by direct weighing in appropriate sulphuric acid solution and standardised [4] against ferrous ammonium sulphate using N-phenylanthranilic acid indicator. Since the solubility of cysteine in water is very small its solution was made in sulphuric acid.

Ammonium metavanadate (AnalaR grade) was dissolved or suspended in water and calculated quantity of concentrated acid added and the solution was standardised [5] against ferrous ammonium sulphate solution using barium diphenylamine sulphonate as an indicator in presence of phosphoric acid.

As osmium solution was obtained by dissolving Johnson Methy grade osmium tetroxide in a known quantity of acid solution; the solution was standardised by liberation of iodine from excess potassium iodide and

titrated with sodium thiosulphate to an amperometric end point. The solution was stored in cool.

All solutions were prepared in doubly distilled water, the second distillate being from KMnO_4 . All pyrex glass vessels were employed for reaction mixture.

Reactions were carried out at $15^\circ \dots 35^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$ in a thermostat. The progress of reaction was followed as described previously by Walden [4] and Waters [5] for Ce(IV) and V(V) reactions respectively.

No precaution was taken to exclude diffused light entering the reaction mixture. Ce(IV) undergoes photochemical decomposition [7], if any, in U.V [6]. Ce(IV) solutions have sufficient thermal stability [7].

3. Results

3.1. Stoichiometry

a) Cerium(IV) Oxidations

Methionine or cysteine and ceric sulphate (excess) of different concentrations in suitable sulphuric acid solution were kept at constant temperature of 30°C and 20°C respectively. Thereafter the excess of Ce(IV) was determined. Some of the results are shown in Tables 1 and 2. It was found that 1 mole of methionine required 1 mole of Ce(IV) for oxidation but 2 moles of Ce(IV) were consumed for 1 mole of cysteine.

Table 1

Stoichiometry ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.5 \text{ M}$, $t = 30^\circ\text{C}$)

Ce(IV) $\text{M} \times 10^3$ initial	Methionine $\text{M} \times 10^3$ initial	Ce(IV) $\text{M} \times 10^3$ consumed	Ce(IV) Methionine
2.0	0.5	0.525	1.05
5.0	1.0	1.010	1.01
10.0	1.0	1.000	1.00
12.0	1.5	1.486	0.99

Table 2

Stoichiometry ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 1.5 \text{ M}$, $t = 20^\circ\text{C}$)

Ce(IV) $\text{M} \times 10^3$ initial	Cysteine $\text{M} \times 10^4$ initial	Ce(IV) $\text{M} \times 10^4$ consumed	Ce(IV) Cysteine
7.0	1.0	2.10	2.10
10.0	1.5	3.11	2.07
10.0	2.0	3.99	1.99
8.0	1.5	3.07	2.00

b) Vanadium(V) Oxidations

V(V) and methionine at different concentrations in a suitable sulphuric acid solution, with fixed concentration of Os(VIII) were kept at temperature 40°C and cysteine and V(V) (in excess) were kept in sulphuric acid solution at 20°C . The excess of V(V) was determined by standard method. The results are recorded in Tables 3 and 4. It was found that equimolecular consumption of V(V) and methionine takes place while 2 moles of V(V) were consumed for each mole of cysteine.

Table 3

Stoichiometry of the Reaction between V(V) and Methionine ($\text{Os(VIII)} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.75 \text{ M}$, $t = 40^\circ\text{C}$)

V(V) $\text{M} \times 10$ initial	Methionine $\text{M} \times 10$ initial	V(V) $\text{M} \times 10$ consumed	V(V) Methionine
7.5	1.5	1.50	1.00
12.0	2.0	1.98	0.99
10.0	1.0	1.10	1.10
16.0	2.0	2.11	1.05

Table 4

Stoichiometry ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.75 \text{ M}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

V(V) $\text{M} \times 10$ initial	Cysteine $\text{M} \times 10^2$ initial	V(V) $\text{M} \times 10^2$ consumed	V(V) cysteine
2.0	4.0	7.98	1.995
0.8	1.0	2.10	2.100
1.0	2.0	4.12	2.060
1.5	3.0	5.98	1.996

3.2. Identification of Reaction Products

a) Methionine Sulfoxide

The reaction mixture containing methionine and oxidant Ce(IV) or V(V) in excess were taken in three different reaction vessels and were kept at temperature of reaction till the completion of reaction. In this solution the methionine sulfoxide was identified as follows:

α) Preparation of N-Benzolymethionine Sulfoxide

Benzoyl chloride and aqueous sodium bicarbonate solution were added in the reaction mixture. A precipitate of N-Benzolymethionine sulfoxide was obtained which was confirmed by determining its melting point (183°C).

β) Paper Chromatography

The paper chromatographic technique was also employed for characterization of methionine sulfoxide as reaction product. The chromatographic Whatman paper was spotted with the reaction mixture obtained after completion of reaction and was saturated with the vapours of phenol and was run in the water saturated phenol. A descending chromatography was applied and the temperature of the chamber was held between $24^\circ \dots 27^\circ\text{C}$. After the elapse of sufficient time, the chromatogram was developed. After the development of chromatogram, the sheet was removed from the tank and dried. The paper was then sprayed with 0.1% solution of ninhydrin in *n*-butanol heated in an oven for 5 min at 100°C . The position of coloured spot developed by the reaction of ninhydrin with the product in the chromatogram was revealed and R_f value was calculated. The R_f value comes out to 0.84 which confirms the presence of methionine sulfoxide as the same value observed with the authentic sample of methionine sulfoxide.

b) Cystic Acid by Paper Chromatography

The reaction product obtained after the oxidation of cysteine by Ce(IV) or V(V) in dilute sulphuric acid was identified chromatographically.

The procedure laid down for identification of cysteic acid was exactly the same as for methionine sulfoxide identification. The R_f value was further compared by the value obtained with the authentic sample of cysteic acid. This R_f value (0.101) confirmed cysteic acid as the reaction product.

3.3. Kinetic Parameters

The kinetic parameters were also calculated for all the four oxidations studies and these data are in accordance with the proposed reaction mechanism and rate expression for these reactions. The data are recorded in Table 5.

Table 5
Kinetic Parameters

Oxidant	Amino acid	Temperature range °C	Energy of activation E Kcal	Entropy of activation ΔS e.u.
Ce(IV)	Methionine	20 ... 35	17.34	-13.36
	Cysteine	15 ... 30	10.05	-36.50
V(V)	Methionine	35 ... 50	25.69	6.96
	Cysteine	20 ... 35	14.08	-23.87

4. Discussions

4.1. Rate Expressions

The results of the kinetic study of oxidation of methionine and cysteine by Ce(IV) conform to the following rate expressions :

$$\frac{-d}{dt} [\text{Ce(IV)}] = k' [\text{H}^+] [\text{Ce(IV)}] [\text{Methionine}] [\text{Os(VIII)}]$$

and

$$\frac{-d}{dt} [\text{Ce(IV)}] = \frac{K [\text{Cysteine}] [\text{Ce(IV)}]}{[\text{H}^+]}$$

The expressions for oxidation of these amino acids by vanadium (V) are :

$$\frac{-d}{dt} [\text{V(V)}] = k_1 [\text{Methionine}] [\text{Os(VIII)}] [\text{V(V)}] [\text{H}_3\text{O}^+] \{K_1 + K_2 K_3 [\text{HSO}_4^-]\}$$

and

$$\frac{-d}{dt} [\text{V(V)}] = K_1 [\text{V(V)}] [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{cysteine}].$$

The inverse dependence on hydrogen ion concentration was explained on the fact that the anion of cysteine takes part in the rate determining step in the oxidation of the cysteine.

Acknowledgement. One of the authors (RSD) thanks the CSIR, New Delhi, for the award of a Junior Research Fellowship.

Received, November 8, 1975

*Agra College,
Chemical Laboratories,
India*

REFERENCES

1. Moore W., Anderson R. C., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1 476 (1944).
2. Shorter J., Hinshelwood C., J. Chem. Soc., 3 276 (1950).
3. Adamson M. G., Dainton F. S., Glentworth P., Trans. Faraday Soc., **61**, 589 (1965).
4. Walden G. H., Hammet L. P., Chapman R. P., J. Am. Chem. Soc., **55**, 264 (1933).
5. Waters W. A., Litter J. S., J. Chem. Soc., 1 299—1 305 (1959).
6. Heidt L. J., Smith M. E., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2 476 (1948).
7. Grant D., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 337 (1964).

OXIDAREA AMINOACIZILOR CU CATIONI AI METALELOR RARE

(Rezumat)

Oxidarea aminoacizilor mai simpli, conținând grupe amino, nu are loc cu cationi ai metalelor rare și anume Ce(IV), V(V) sau Os(VIII). S-a observat că aminoacizii care conțin un grup sulfhidril alături de o grupare amino sunt oxidați de cationii acestor metale rare. În vederea unui astfel de studiu s-au oxidat doi aminoacizi înrudiți — metionina și cisteina — cu cationii a două metale rare, Ce(IV) și V(V). Toate cele patru reacții indică o comportare cinetică similară și anume, ordinul I în ion metalic, în amino acid și în concentrația protonului cu excepția reacției cisteinei cu Ce(IV) unde se obține o dependență inversă. În cazul metioninei stoichiometria este o moleculă de metionină la un mol de oxidant, în timp ce în cazul cisteinei este 1 : 2. Produsul de reacție în cazul metioninei este sulfoxidul respectiv, în timp ce cisteina se oxidează la acid cisteic.

THERMAL DEGRADATION OF SOME POLYELECTROLYTES OF VINYL- AND VINYLIDEN-TYPES

BY

NATALIA HURDUC and CAMELIA BELDIE

1. Introduction

Thermogravimetric analysis is finding of increasing utility in investigations of the pyrolysis and combustion behaviour of polymers and polyelectrolytes particularly [1].

The most of thermogravimetric studies published in the literature dealt especially with the anhydriization process of the carboxylic polyelectrolytes [2], [3].

The present paper deals with the thermal degradation study of poly(acrylic) (PAA) and poly(methacrylic)acids (PMA) in dynamical conditions of temperature, following at the same time the influence of the molecular weight on the thermal decomposition.

2. Results and Discussion

Three samples of poly(acrylic) acid, with different molecular weights ($PAA_1: \bar{M}_w = 150,000$; $PAA_2: \bar{M}_w = 300,000$; $PAA_3: \bar{M}_w = 450,000$) and two samples of poly(methacrylic)acid ($PMA_1: \bar{M}_w = 150,000$; $PMA_2: \bar{M}_w = 300,000$) were prepared by solution polymerization technique of the monomers [4]. Average molecular weight was determined by viscosimetric method.

The recorded thermograms in air at $12^\circ/\text{min}$ heating rate show an entire degradation up to 600°C of the poly(acrylic)acid by exothermic and endothermic processes, which accompany their degradation (Fig. 1).

Temperature ranges and percentage weight loss for the studied samples are given in Table 1.

It would seem that thermal degradation is influenced by the molecular weight of the polyelectrolyte. It was found differences concerning both ranges and process-number corresponding to the same temperature range.

In order to elucidate this aspect, the activation energy was computed by the Freeman-Carroll's method (Table 2).

Table 1

Temperature Ranges of the Pyrolytic Processes and the Percentage Weight Losses for Poly(acrylic) Acid Samples

$\bar{M}_w$		I		II		III	IV
	°C	25...90	90...145	145...250	250...320	325...455	455...590
150,000	%	3.9	2.6	8.4	17.4	47.1	20.6
	°C	30...115	115...150	158...325		325...405	405...465
300,000	%	3	2.4	25.2		29.5	19.3
	°C	50...110	110...150	155...250	250...325	325...435	
450,000	%	5	1.9	6.3	17.6	43	
							435...590
							26.2

It must mention, that the activation energies for all processes could not be calculated, because the experimental measurements were not enough for computation.

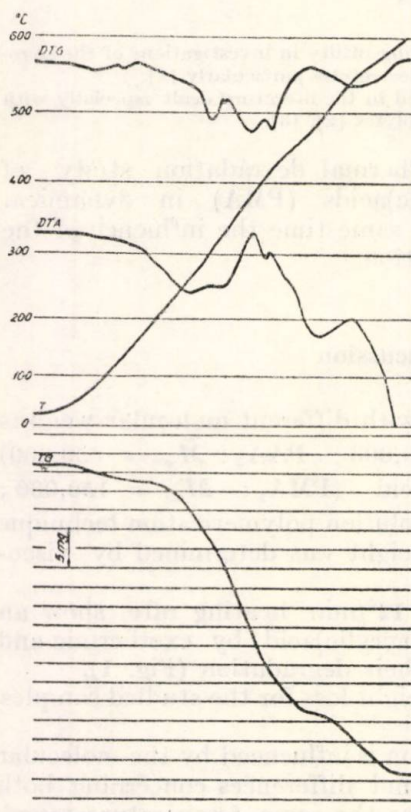


Fig. 1. — Thermogram of poly(acrylic) acid ($\bar{M}_w = 300,000$; $dT/dt = 12^\circ/\text{min.}$).

The kinetic data would suggest the existence of several superposed processes for the samples one and two in third step of degradation when large values for the activation energy were obtained (110 and 101 Kcal/mol).

IR-spectral analysis of the residual products at different pyrolytic degrees, would suggest the elimination of several chemical microcompounds as: H_2O , CO and CO_2 during the endothermic processes, as it resulted from Fig. 2, which shows IR-spectra of poly(acrylic)acid PAA_1 and its residual product obtained at 320°C .

Table 2

Activation Energies Corresponding to the Thermal Degradation Processes of the Poly(acrylic) Acid Depending upon the Average Molecular Weight ($\bar{M}_w$)

$\bar{M}_w$	E_a Kcal/mol		
	II	III	IV
150,000	18	—	110
300,000	14	54	39.5
450,000	15	24	101

From the IR-spectrum and TGA data it seems that the thermal degradation begins with the elimination of the adsorbed water, i.e. the polyelectrolyte dehydration takes place firstly. Then, it follows the elimination of the water resulted as from the carboxylic interactions of the intra- or intermolecular reactions, obtaining anhydride groups.

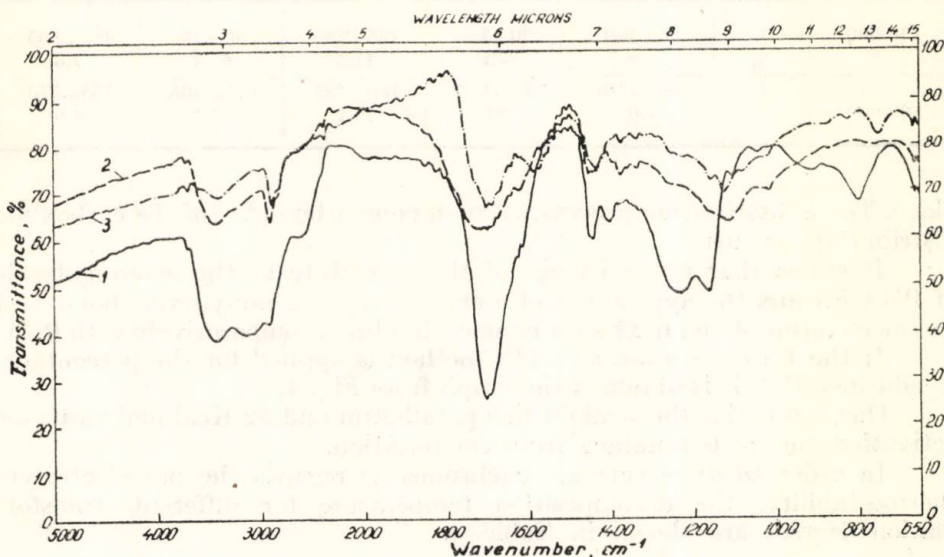


Fig. 2. — IR spectra of poly(acrylic) acid ($\bar{M}_w = 150,000$) and of its residual product obtained at 320°C .

If the temperature is still increased on, the macromolecular chain scission will take place, evolving CO and CO_2 .

It seems that the anhydride bond types which take place, decide the thermal degradation mechanism for the step. This assumption results from the kinetic data.

Similar study was done upon two samples of poly(methacrylic) acid with different average molecular weights.

The thermograms were recorded at the same conditions and they showed a range within the degradation processes took place by endo- and exothermic reactions. There is a similarity between poly(acrylic) and poly(methacrylic) acid from this viewpoint (Fig. 3).

The temperature ranges of the pyrolytic processes and the percentage weight loss for poly(methacrylic) acid samples are given in Table 3.

Concerning the temperature range within the processes take place there is a small variation of the limits and percentage weight losses particularly in the endothermic process step when the anhydrysation processes take

Table 3

Temperature Ranges of the Pyrolytic Processes and the Percentage Weight Losses for Poly(methacrylic) Acid

$\overline{M}_w$		1	2	3	4	5
150,000	°C	35...120	120...185	185...290	330...468	465...565
	%	6.9	6.3	11.5	67.7	7.6
300,000	°C	40...110	110...180	180...285	315...465	455...570
	%	4.6	2.7	11.2	67.7	8.6

place. The anhydridisation processes are, of course, bounded of the carboxylic distribution groups.

It seems that the existence of the substitute in the macromolecule of PMA favours the appearance of a certain type of anhydride bond, and the mechanism of the next step is more simplified comparatively with PAA.

If the Freeman-Carroll's method is applied for the percentage weight loss 67.7, it is obtained the graph from Fig. 4.

One can notice the straight line parallelism and 52 Kcal/mol value for activation energy is obtained from computation.

In order to draw several conclusions as regards the polyelectrolyte thermostability, the decomposition temperature for different transformation degrees are shown in Table 4.

Table 4

Decomposition Temperatures and Transformation Degrees of Poly(acrylic) and Poly(methacrylic) Acid (the pyrolyse was done in air atmosphere)

Polymer	Transformation degree				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PAA ₁	480	540	590	620	650
PAA ₂	500	560	600	625	655
PAA ₃	505	565	600	625	650
PMA ₁	430	510	635	625	675
PMA ₂	440	520	640	675	690

One can remark that the poly(methacrylic) acid begins to lose weight at much lower temperature than poly(acrylic) acid. That might be explained by the existence of methyl group in the structural unity, which determines breaking-up of the macromolecular polyelectrolyte structure, i.e. the increasing of its adsorption. This assumption is proved by the TGA data given in Tables 1 and 2.

At the same time, the polyelectrolyte molecular weight influences upon their thermostability particularly at the beginning of the pyrolyse process.

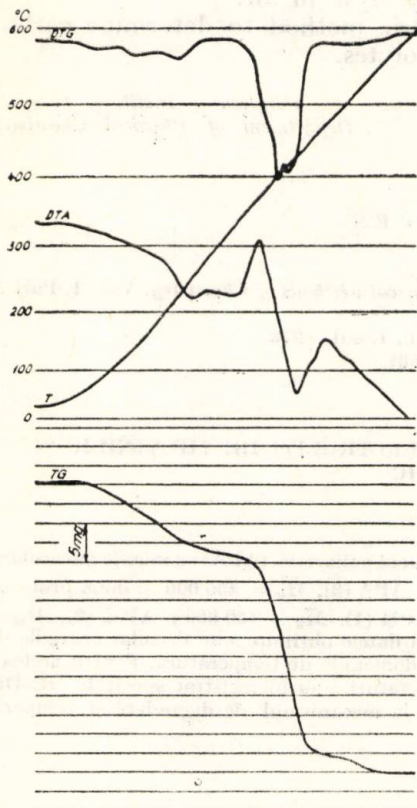


Fig. 3. — Thermogram of poly(methacrylic) acid ($\bar{M}_w = 150,000$; $dT/dt = 12^\circ/\text{min.}$).

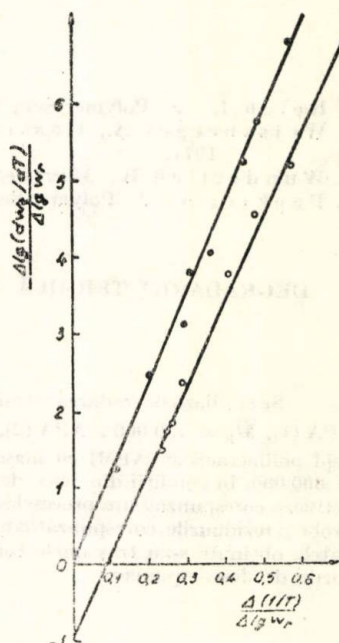


Fig. 4. — Graph type Freeman-Carroll for poly(methacrylic) acid, in the fourth degradation step for the heating rate of $12^\circ/\text{min}$ (o — $\bar{M}_w = 150,000$; • — $\bar{M}_w = 300,000$).

3. Conclusion

From the experimental data shown above, one can remark that the degradation mechanism of poly(acrylic) and poly(methacrylic) acids develop with the micromolecule evolving in the initial step, followed by a thermal oxidative degradation.

The degradation mechanism is influenced by the carboxyl group distribution and the interaction type during the anhydridisation process, which depends of supermolecular factors.

The activation energy values for different steps of the polyelectrolyte decomposition are of the order of the tens of Kcal/mol.

It was established the decomposition temperature and its transformation degrees for the polyelectrolyte pyrolyse in air.

It could be applied thermogravimetric method to determine carboxylic groups in the carboxylic polyelectrolytes.

Received, August 6, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Reich L., J. Polymer Sci., Pt. D, 1, 74 (1967).
2. Weissberger A., Rossiter B. W., *Physical Methods of Chemistry*. Vol. 1, Part 5, 1971.
3. Wunderlich B., *Macromolecular Physics*. Vol. 1, 401, 1973.
4. Packter A., J. Polymer Sci., A, 1, 3 021 (1963).

DEGRADAREA TERMICĂ A UNOR POLIELECTROLIȚI DE TIP VINILIC ȘI VINILIDENIC

(Rezumat)

Se studiază degradarea termică a trei probe de acid poliacrilic (APA) cu masele moleculare APA (1), $\bar{M}_w = 150\,000$; APA (2), $\bar{M}_w = 300\,000$; APA (3), $\bar{M}_w = 450\,000$ și două probe de acid polimetacrilic (APM) cu masele moleculare: APM (1), $\bar{M}_w = 150\,000$; APM (2), $\bar{M}_w = 300\,000$, în condiții dinamice de temperatură. Din datele obținute s-au calculat energiile de activare corespunzătoare proceselor de degradare și domeniile de temperatură. Pentru aceleași probe și reziduurile corespunzătoare la diferite temperaturi s-au înregistrat spectrele IR. Din datele obținute s-au tras unele concluzii referitoare la mecanismul de degradare și temperaturile de descompunere.

COMPORTAREA TERMODINAMICĂ ȘI HIDRODINAMICĂ A SOLUȚIILOR DE POLIETILENOXID ȘI POLIPROPILENOXID ÎN BENZEN

DE

SE Î HOA și N. AELENEI

1. Introducere

Studii cu privire la comportamentul hidrodinamic al derivaților oxazolidinici ai polietilenoxidului și polipropilenoxidului practic nu sînt întilnite în literatura de specialitate. Prezența unei grupări oxazolidinice la unul din capetele lanțurilor de polietilenoxid și polipropilenoxid cu grad mic de polimerizare poate produce importante modificări ale comportării hidrodinamice și termodinamice a polimerilor în soluție în comparație cu lanțurile de polietilenglicol și polipropilenglicol. Una din aceste modificări este reflectată de valoarea exponentului a din ecuația Mark-Houwink-Sakurada (M.H.S.):

$$[\eta] = KM^a.$$

Rossi ș.a. [1], [2] au arătat că pentru polimeri liniari în solvenți buni exponentul a tinde către valoarea 0,5 (caracteristică polimerilor liniari în solvenți teta) atunci cînd masa molară are valori suficient de mici. Valoarea masei molare pentru care $a = 0,5$ depinde de natura sistemului polimer-solvent și în general scade cu creșterea calității solventului variînd de la cîteva mii la cîteva zeci de mii. Pentru polietilenoxid în diverși solvenți, Rossi și Cuniberti [1] au găsit valabilă ecuația

$$[\eta] = K_{0\eta} M^{0.5},$$

pînă la mase molare variînd între 320 și 1 800, funcție de solvent. Aceeași valoare exponentului a a fost găsită de Sadron și Rempp [3] în cazul polietilenoxidului în benzen la 25°C, pentru un domeniu de mase molare cuprins între 200 și 8 000 și în alți solvenți pentru mase molare pînă la 1 500. Pentru polipropilenoxid cu grad mic de polimerizare nu s-au găsit citate valori ale coeficienților ecuației M.H.S.

În lucrarea de față se urmărește stabilirea influenței grupării oxazolidinice grefată la unul din capetele lanțurilor polietilenoxidice și polipropilenoxidice asupra coeficientului a din ecuația M.H.S., pentru soluții benzenice la 25°C, stabilirea legăturii între limita numărului de viscozitate și gradul de polimerizare precum și variația celui de al doilea coeficient virial osmotic cu masa molară.

2. Determinări experimentale și rezultate

S-a determinat masa molară medie numerică, al doilea coeficient virial osmotic și limita numărului de viscozitate pentru cinci probe de polietilenoxid cu grupă terminală oxazolidinică (probele 1 ... 5) și patru

probe de polipropilenoxid cu aceeași grupare terminală (probele 9 ... 12). Pentru determinarea masei molare și a celui de al doilea coeficient virial s-a utilizat un osmometru în fază de vapori de tip K n a u e r. Deoarece în unii solvenți produșii studiați pot forma agregate moleculare, s-au efectuat teste preliminare în trei solvenți: benzen la 46°C, tetraclorură de carbon la 45°C și dimetilformamidă la 110°C. Analiza comparativă a datelor și reproductibilitatea determinărilor indică benzenul drept cel mai adecvat solvent pentru osmometria derivaților studiați. S-a lucrat în benzen (reactiv p.a., fără purificare suplimentară) la 46°C. Interpretarea datelor osmotice s-a făcut cu relația propusă de K a m i d e ș.a. [4]:

$$(1) \quad T - T_0 = K_s \left(\frac{c}{\bar{M}_n} + A_{2,v} c^2 + A_{3,v} c^3 + \dots \right),$$

unde: $T - T_0$ reprezintă diferența dintre temperatura picăturii de soluție și temperatura picăturii de solvent, K_s — o constantă de calibrare a aparatului, c — concentrația polimerului, exprimată în g/cm³ soluție, $\bar{M}_n$ — masa molară medie numerică a polimerului dizolvat iar $A_{2,v}$, $A_{3,v}$... — coeficienții viriali osmotici; indicele v , atașat acestor coeficienți, marchează faptul că în general aceștia sînt diferiți de coeficienții viriali obținuți în osmometria cu membrană.

Deoarece la aparatul utilizat nu se citește direct diferența de temperatură ci indicațiile φ ale unui instrument de măsură, pentru calcule ecuația (1) s-a retranscris sub forma:

$$(2) \quad \frac{\varphi}{c} = \frac{K'_s}{\bar{M}_n} + A_{2,v} c + A_{3,v} c^2 + \dots$$

Constanta de calibrare K'_s s-a determinat grafic dintr-o curbă de calibrare (φ/c) — c folosind ca etalon benzil iar ca solvent benzenul la temperatura de 46°C. Pentru fiecare probă de polimer s-au efectuat determinări la 4 ... 6 soluții și, folosind ecuația (2), s-au calculat pe cale grafică masa molară și al doilea coeficient virial. Valorile masei molare medii numerice ($\bar{M}_n$) astfel obținute sînt prezentate în tabelul 1, redată comparativ cu masele molare determinate din analiza vitezei de polimerizare ($\bar{M}_{np}$).

Tabelul 1

Proba	$\bar{M}_{np}$ g/mol	$\bar{M}_n$ g/mol	$[\eta]$ dl/g	k'
1	427	443	0,0240	1,683
2	625	682	0,0368	0,539
3	1 021	1 041	0,0508	0,465
4	1 241	1 232	0,0604	0,453
5	2 121	1610	0,0759	0,248
9	431	450	0,0240	0,847
10	721	678	0,0307	0,437
11	1 200	1 057	0,0421	0,316
12	1 765	1 295	0,0498	0,267

Măsurătorile de viscozitate s-au efectuat în benzen la $25^\circ \pm 0,02^\circ\text{C}$, utilizându-se un viscozimetru de diluție cu nivel suspendat pentru care corecțiile de energie cinetică au fost neglijabile. Limita numărului de viscozitate, $[\eta]$, s-a obținut prin dublă extrapolare grafică conform ecuațiilor lui H u g g i n s [5]:

$$(3) \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots$$

și M e a d și F u o s s [6]:

$$(4) \quad \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = [\eta] + (k' - 0,5)[\eta]^2 c + \dots$$

În funcție de masa molară a probei, concentrația maximă a soluției a fost cuprinsă între 4 și 8 g/dl iar diluția maximă nu a fost coborâtă sub 0,7 g/dl, la concentrații sub această valoare erorile de măsură fiind deosebit de mari. În domeniul de concentrații utilizat, reprezentările grafice ale raportului $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ funcție de c precum și ale raportului $(1/c) \ln(\eta/\eta_0)$ funcție de c au condus întotdeauna la drepte avînd aceeași limită la $c=0$ și anume $[\eta]$. În fig. 1 și 2 sînt prezentate curbele H u g g i n s (ec. (3)) pentru

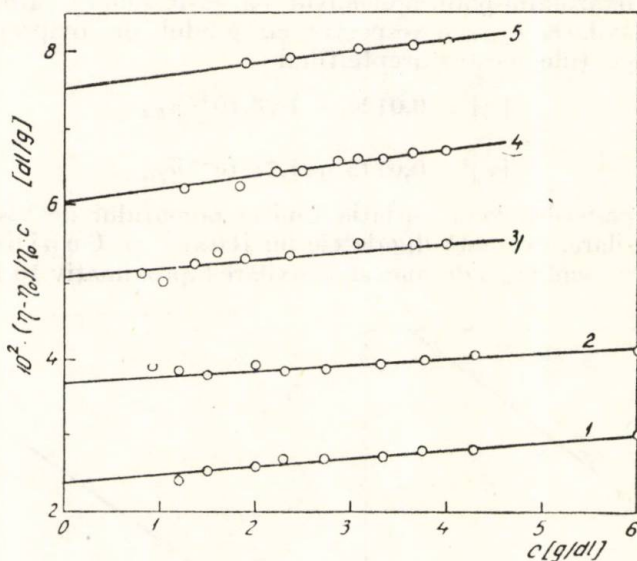


Fig. 1. — Curbe H u g g i n s (ec. (3)) pentru oxazolidin-poli-etilenoxid în benzen la 25°C .

cele două serii de polimeri. Valorile numărului de viscozitate limită și ale constantei H u g g i n s (k') sînt înscrise în tabelul 1. Constantele H u g g i n s reprezintă media aritmetică a valorilor obținute cu ecuațiile (3) și (4); diferența dintre acestea nu a depășit în nici un caz 5%.

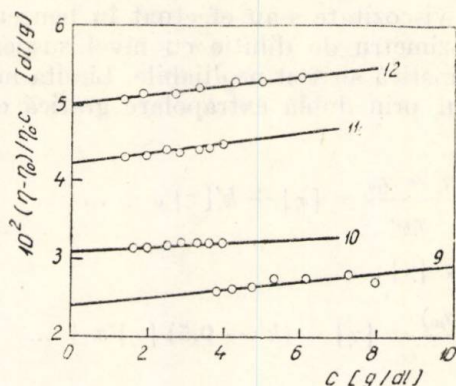


Fig. 2. — Curbele Huggins pentru oxazolidin-polipropilenoxid în benzen la 25°C.

3. Discuții

S-a analizat variația limitei numărului de viscozitate cu gradul de polimerizare al probelor studiate. Atît pentru oxazolidin-poli(etilen)oxid cît și pentru oxazolidin-polipropilenoxid s-a găsit că $[\eta]$ variază liniar cu gradul de etoxilare, $\bar{n}_{EO}$, și respectiv cu gradul de oxipropilare, $\bar{n}_{PO}$, (fig. 3 și 4), ecuațiile acestor drepte fiind :

$$(5) \quad [\eta] = 0,0120 + 1,93 \cdot 10^{-3} \bar{n}_{EO},$$

respectiv

$$(6) \quad [\eta] = 0,0145 + 1,78 \cdot 10^{-3} \bar{n}_{PO}.$$

Pentru polietilenglicol variația limitei numărului de viscozitate, cu gradul de etoxilare, evaluată din datele lui Rossi și Cuniberti [1], nu este liniară decît pentru grade mici de etoxilare (aproximativ 10 la), etoxilări

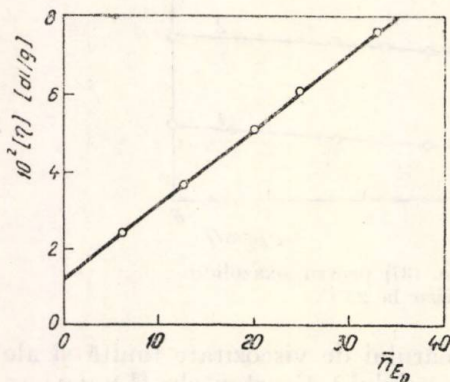


Fig. 3. — Variația numărului de viscozitate limită cu gradul de etoxilare (probele 1 ... 5).

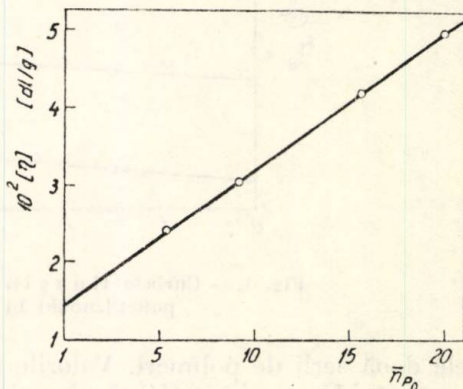


Fig. 4. — Variația numărului de viscozitate limită cu gradul de oxipropilare (probele 9 ... 12).

mai mari constatându-se o scădere a lui $[\eta]$ față de creșterea liniară. Această comportare diferită se poate atribui interacțiunii diferite între grupele terminale și solvent. Interacțiunea mai puternică cu solventul și dimensiunile mai mari ale grupei oxazolidinice fac ca ghemurile macromoleculare să fie mai umflate în soluție decât cele de polietilenglicol la care grupa terminală (OH) nu compensează suficient forțele intramoleculare, compensație cu atât mai mică cu cât dimensiunile moleculei sînt mai mari.

Influența grupei finale asupra comportării hidrodinamice se poate evidenția și prin analiza valorilor constantei H u g g i n s (k'). După cum ilustrează datele din tabelul 1, la grade de polimerizare mici, la care influența grupei terminale se poate manifesta puternic, constanta H u g g i n s are valori anormal de mari, dar aprecieri cantitative în această privință nu se pot obține datorită faptului că pînă în prezent nu a fost elucidată semnificația fizică a acestei constante.

Mai relevantă este compararea relațiilor $[\eta] - M$ pentru derivații oxazolidinici și polietilenglicoli. Astfel, din diagramele liniare $\lg[\eta] - \lg \bar{M}_n$, pentru cele două serii de derivați, se obțin coeficienții ecuației M.H.S. în benzen la 25°C :

$$(7) \quad [\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,87}$$

pentru oxazolidin-poliotilenoxid și

$$(8) \quad [\eta] = 2,87 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,72}$$

pentru oxazolidin-polipropilenoxid. Diferența importantă între valoarea exponentului din aceste ecuații și valoarea 0,5 obținută de alți autori pentru polietilenglicoli pare să indice influența mare a grupei terminale în cazul maselor molare mici. Într-adevăr, valorile mari ale exponentului, în același solvent și la aceeași temperatură, indică faptul că moleculele derivaților oxazolidinici sînt mult mai umflate decât cele de polietilenglicoli cu masă molară similară. Mai mult, prezența grupelor metil în lanțul oxazolidin-polipropilenoxidului micșorează efectul grupării terminale, fapt marcat prin valoarea mai mică a exponentului a .

Valorile obținute pentru cel de al doilea coeficient virial osmotice, $A_{2,v}$, pentru oxazolidin-poliotilenoxid în benzen la 46°C, sînt foarte mari și negative. În plus, contrar teoriilor soluțiilor de polimeri, $A_{2,v}$ crește cu creșterea masei molare (fig. 5). Valori negative și crescătoare cu masa molară au fost obținute și de către M u e h [7] pentru polietilenglicol

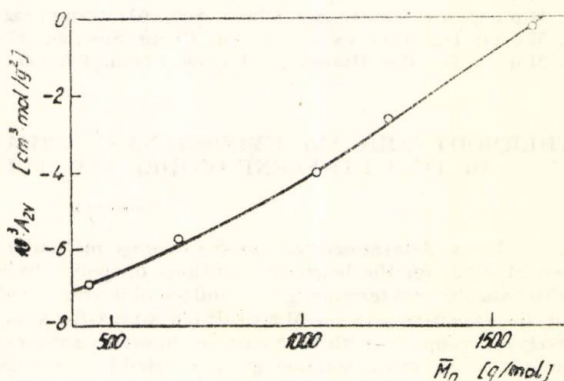


Fig. 5. — Variația celui de al doilea coeficient virial osmotice cu masa molară, pentru oxazolidin-poliotilenoxid în benzen la 46°C.

în benzen și dicloretan. Explicația unei astfel de comportări nu se poate da pe baza teoriilor prezente.

4. Concluzii

S-a studiat comportarea termodinamică și hidrodinamică a unor derivați oxazolidinici ai polietilenoxidului și polipropilenoxidului cu grad de polimerizare redus în soluție. Se analizează modificările pe care le aduce gruparea terminală în comportarea hidrodinamică a lanțurilor polimere scurte comparativ cu comportarea poliglicolilor în soluție. Rezultatele studiului se pot concretiza în următoarele concluzii :

1. Între limita numărului de viscozitate și gradul de polimerizare există relații liniare pe întreg domeniul de mase molare analizat.

2. Exponentul a din ecuația Mark-Houwink-Sakurada, pentru derivații oxazolidinici în benzen la 25°C, are valori mai mari decât pentru poliglicolii corespunzători, fapt care arată că în cazul lanțurilor macromoleculare relativ scurte gruparea terminală poate modifica sensibil comportarea hidrodinamică a soluțiilor.

3. Valorile negative, mari și crescătoare, cu masa molară, obținute pentru cel de al doilea coeficient osmotic, nu se pot explica satisfăcător pe baza teoriilor termodinamice ale soluțiilor.

Primită la 25 decembrie 1975

Universitatea „Kim Ir Sen”,
Phenian, R.P.D. Coreeană
și
Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Rossi C., Cuniberti C., J. Polymer Sci. (Polymer Letters), **2**, 681 (1964).
2. Rossi C., Bianchi E., Conio C., Chimica e Industria, **45**, 1948 (1963).
3. Sadron C., Rempp P., J. Polymer Sci., **42**, 195 (1960).
4. Kamide K., Sugamiya K., Nakayama C., Makromol. Chem., **132**, 75 (1970).
5. Huggins M., J. Am. Chem. Soc., **64**, 2716 (1942).
6. Mead D., Fuoss R., J. Am. Chem. Soc., **64**, 277 (1942).
7. Much G., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **68**, 445 (1964).

THERMODYNAMIC AND HYDRODYNAMIC BEHAVIOUR OF BENZENIC SOLUTIONS OF POLY(ETHYLENE OXIDE) AND POLY(PROPYLENE OXIDE)

(Summary)

It was determined the number average molecular weight and the limiting viscosity number, at 25°C, for the benzenic solutions of poly(ethylene oxide) and poly(propylene oxide) with oxazolidinic terminal group and small degree of polymerization. The great values obtained for the exponent a in the Mark-Houwink-Sakurada equation (0.87 and 0.72 respectively) as compared with the values of the others authors in polyethylene glycols cases indicates a large influence of the terminal group exerted in the hydrodynamic behaviour of the short chains in solution. The limiting viscosity number varies linearly with the polymerization degree. The second osmotic virial coefficient of the poly(ethylene oxide) derivatives has great negative values and increases with the molar weight augmentation.

A GENERAL MODEL FOR DRYING OF MATERIALS

BY

RADU Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN

1. Introduction

The experimental studies concerning the drying kinetics of the material layers have evidenced the existence of three behaviour types: materials showing a period of a constant drying rate and one or two periods with decreasing rate and materials with a continuously decreasing drying rate. In spite of the efforts made up to now the mechanism of these behaviours has not been fully elucidated.

Toei and Hayashi [1] suggested for the second period — that of rate decreasing — a physical model consisting of an external dry zone and an internal humid one, the evaporation taking place at the interface between the two zones. For drying of the capillary porous materials [2], [3] a three-zone model has been proposed, the evaporation zone being located between the dry and the humid ones. The vapours formed with the evaporation zone diffuse outwards through the dry zone.

The mechanism of grains drying in a rotating drier [4] has been explained by means of a model according to which the evaporation takes place on a surface between a dry zone and a humid one.

The authors of the present paper designed and tested three analogous models [5] ... [9], consisting of either a single capillary or two capillaries of different diameters and lengths by means of which the drying rate curves characteristic of the three behaviour types were reproduced. The three models are characterized by either instantaneous or null moisture migration rate. The theoretical correlations derived, based on these models, showed only a partial agreement with the experimental data. In certain cases the disagreement was due to the fact that the moisture migration rate through the material layers is not instantaneous.

2. Model Description

In the present paper a general physical model is proposed by means of which the drying mechanism might be explained of the unporous material layers having the surface bathed by the moisture eliminator. For the drying mechanism the moisture migration in the liquid state is essential. Thus a thickness of the moisture migration zone, δ_m , is defined which corresponds to the humidity variation range from the initial till the equilibrium values. The mechanism of the three behaviour types may be explained in terms of the ratio values between the thickness of the moisture migration zone, δ_m , and that of the material layer, L .

For $0 < \delta_m / L < 1$ it results that the general model is one with a limited zone of moisture migration. According to this model the drying proceeds in three stages (Fig. 1.)

In the first stage, that of migration zone formation (Fig. 1 a), evaporation takes place on the layer surface, the moisture migrating toward the surface due to the humidity gradient. An internal humide zone and an external migration one exist in the layer, the thickness of the latter increasing continuously. The process resistance is focussed in the gaseous boundary layer adjacent to the material surface. As long as the humidity of the material surface is larger than the equilibrium humidity, the evaporation takes place on the external surface, the drying rate remaining constant.

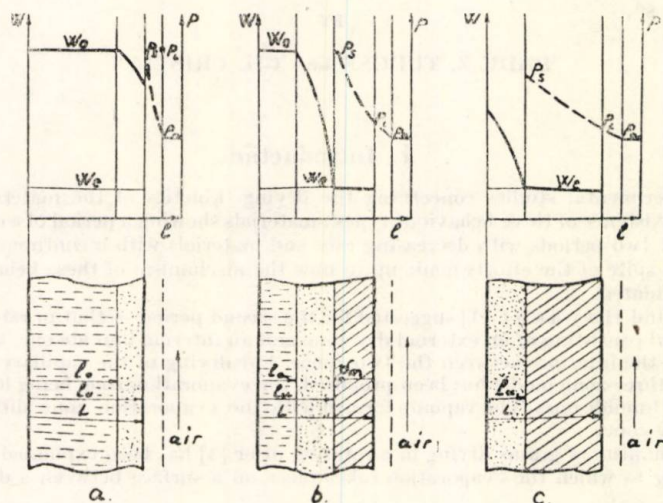


Fig. 1. — Drying mechanism according to the general model.

In the second stage, that of migration zone shifting, three zones exist within the layer (Fig. 1 b). At the end of the first stage the humidity on the material surface becomes equal to the equilibrium one and the evaporation surface shifts inside the layer, a dried zone remaining at exterior. The diffusion resistance of the vapours through the dried zone adds to the resistance of the external boundary layer which results in drying rate decreasing.

In the third stage, that of migration zone disappearance, two zones exist within the layer, namely the internal migration zone and the external dried zone (Fig. 1 c), the evaporation process taking place at the interface between them. The moisture migration rate in liquid state strongly diminishes as a result of the humide zone disappearance which cause the fast increasing of the dried zone thickness and consequently of the diffusion resistance as well as the significant decreasing of the drying rate.

The curve shapes for period of drying rate decreasing also depends on the moisture migration coefficient in liquid state, whose value varies exponentially with humidity.

The model with a complete moisture migration zone is obtained as a particular case of the general model for $\delta_m/L = 1$ (Fig. 2).

In the first stage, that of migration zone formation (Fig. 1 a), evaporation takes place on the layer surface, the moisture migrating toward the surface due to the humidity gradient. An internal humide zone and an external migration one exist in the layer, the thickness of the latter increasing continuously. The process resistance is focussed in the gaseous boundary layer adjacent to the material surface. As long as the humidity of the material surface is larger than the equilibrium humidity, the evaporation takes place on the external surface, the drying rate remaining constant.

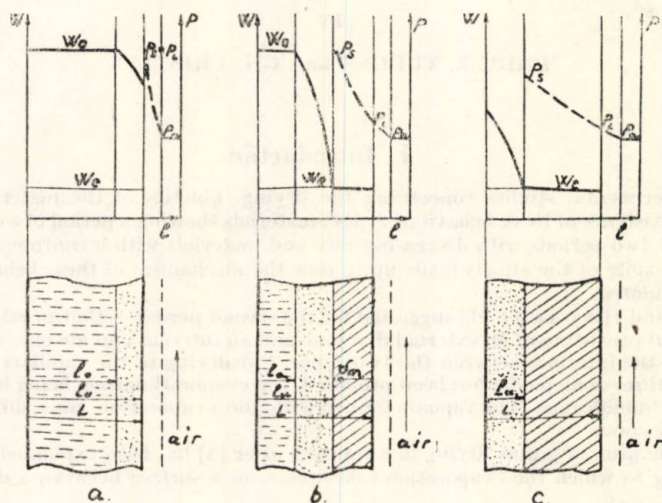


Fig. 1. — Drying mechanism according to the general model.

In the second stage, that of migration zone shifting, three zones exist within the layer (Fig. 1 b). At the end of the first stage the humidity on the material surface becomes equal to the equilibrium one and the evaporation surface shifts inside the layer, a dried zone remaining at exterior. The diffusion resistance of the vapours through the dried zone adds to the resistance of the external boundary layer which results in drying rate decreasing.

In the third stage, that of migration zone disappearance, two zones exist within the layer, namely the internal migration zone and the external dried zone (Fig. 1 c), the evaporation process taking place at the interface between them. The moisture migration rate in liquid state strongly diminishes as a result of the humide zone disappearance which cause the fast increasing of the dried zone thickness and consequently of the diffusion resistance as well as the significant decreasing of the drying rate.

The curve shapes for period of drying rate decreasing also depends on the moisture migration coefficient in liquid state, whose value varies exponentially with humidity.

The model with a complete moisture migration zone is obtained as a particular case of the general model for $\delta_m/L = 1$ (Fig. 2).

The drying takes place in two stages. Since in the first stage, that of the migration zone formation, the evaporation proceeds on the external surface, the drying rate is constant. When the layer surface attains the equilibrium humidity the stage of migration zone disappearance begins. The process is controlled by the vapour diffusion rates through the dry zone. The drying rate decreases continuously.

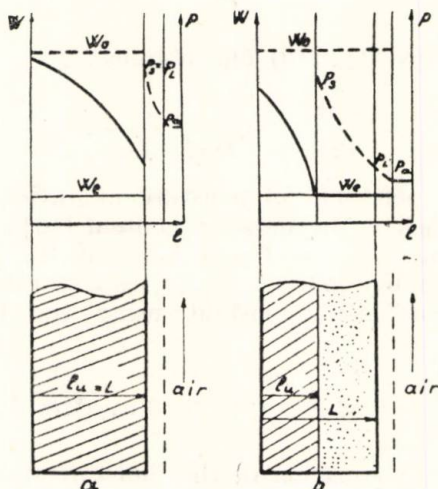


Fig. 2. — The drying mechanism according to the model with complete moisture migration zone.

The model without moisture migration, the second particular case of the general model, corresponds to $\delta_m/L = 0$. According to this model the drying takes place in a single stage at a continuously decreasing rate. It was discussed in a previous paper [5].

3. Theory

3.1. The Stage of Migration Zone Formation

Since the humidity of the material surface is larger in this stage than the equilibrium one, the drying rate remains constant and the rate of moisture migration from inside toward the material surface is high enough and assures the surface feeding with humidity. For this period the drying rate is calculated by means of the equation [6]:

$$(1) \quad U = U_M = \frac{k_g}{RT} (p_v - p_a).$$

The moisture distribution within the migration zone is given by the differential equation of the diffusion which, for this case, may be written as:

$$(2) \quad \frac{\partial w}{\partial \tau} = D_1 \frac{\partial^2 w}{\partial l^2}.$$

The humidity change in time within the migration zone is given by the relation :

$$(3) \quad - \frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{U}{(L - l_0) \rho}.$$

From relationships (1) ... (3) one obtains :

$$(4) \quad \frac{d^2 w}{dl^2} = - \frac{U_M}{D_1(L-l_0) \rho}.$$

In Eq. (4) the coefficient of moisture migration in liquid state is involved which depends on the moisture content [10] ... [13]. In most cases an exponential relationship was found between the moisture migration coefficient and the humidity content. Eq. (4) can be integrated by considering the migration coefficient constant using the following boundary conditions :

$$(5) \quad \frac{dw}{dl} = 0 \text{ at } l = l_0; \quad w = w_t \text{ at } l = L.$$

By integrating the equation of the moisture distribution it results :

$$(6) \quad w = w_0 - \frac{U_M}{2D_1\rho(L-l_0)}(l^2 - l_0^2) + \frac{U_M l_0^2}{D_1\rho(L-l_0)}(l - l_0).$$

To determine the drying time in the first stage one starts from Eq. (3) which integrated and combined with Eq. (6) leads to the relationship :

$$(7) \quad \tau_1 = \frac{L-l}{D_1} \left[\frac{1}{2}(L+l) - l_0 \right].$$

For the overall drying time one obtains :

$$(8) \quad \tau_{1t} = \frac{(L-l_0)^2}{2D_1}.$$

3.2. Stage of Moisture Migration Zone Shifting

In the second stage three zones are to be found within the material : an external dried zone, a zone of humidity migration and a zone with initial moisture. The drying rate in the second stage may be determined starting from the Fick's diffusion equation, for vapours through the dry zone :

$$(9) \quad U = \frac{dG}{Ad\tau} = - \frac{D_v}{RT} \cdot \frac{dp}{dl}.$$

The partial pressure gradient of the water vapours is obtained starting from the equation of distribution for water vapour partial pressures through the dry zone of the material :

$$(10) \quad \frac{\partial p}{\partial \tau} = D_v \frac{\partial^2 p}{\partial l^2}.$$

By assuming the steady state and the constant vapour diffusion coefficient through the dry zone, Eq. (10) can be integrated using the following boundary conditions for the upper part of the material, respectively for the air film at surface and the interface between dry and migration zones :

$$(11) \quad -D_v \frac{dp}{dl} = k_g(p - p_a) \text{ at } l = L; \quad p = p_v \text{ at } l = l_u.$$

After integration one may obtain for the distribution of water vapour partial pressures through the dry zone, the expression :

$$(12) \quad p = p_v - \frac{k_g(p_v - p_a)}{D_v + k_g(L - l_u)}(l - l_u).$$

By substituting in Eq. (9) the expression for pressure gradient resulting from (12), the drying rate equation is obtained :

$$(13) \quad U = \frac{U_M}{1 + K_{Sh}(1 - l_u/L)},$$

where K_{Sh} denotes the Sherwood comparator as it compares the resistance to the water vapour diffusion through external boundary film to that through the dry zone of the material.

The moisture distribution within the migration zone is given by Eq. (2) while the variation of the material humidity in the same zone given by Eq. (3) in which u denotes the drying rate in the second stage determined by means of Eq. (13).

From Eqs. (2), (3) and (13) one obtains :

$$(14) \quad \frac{d^2 w}{dl^2} = - \frac{U_M}{1 + \frac{k_g}{D_g}(L - l_u)} \cdot \frac{1}{D_1(l_u - l_0)\rho}.$$

Eq. (14) can be integrated by considering the moisture migration coefficient in liquid state to be constant, with the boundary conditions of the form :

$$(15) \quad w = w_e \text{ at } l = l_u; \quad w = w_0 \text{ at } l = l_0.$$

It is possible to obtain the equation of the moisture distribution within the moisture zone, by integrating Eq. (14) and determining the integration constants by means of boundary conditions :

$$(16) \quad \frac{w_0 - w}{w_0 - w_e} = 1 + \frac{U_M(l - l_u)}{2 D_1 \rho (w_0 - w_e) \left[1 + \frac{k_g}{D_v} (L - l_u) \right]} \cdot \frac{l - l_0}{l_u - l_0}.$$

The drying time is obtained starting from Eq. (3) which integrated and combined with Eqs. (13) and (16) leads to :

$$(17) \quad \tau_2 = \frac{(L - l_0)^2}{2D_1} - \frac{(l_u^2 - l_0^2)}{4D_1} + \frac{(w_0 - w_e) \rho}{U} (l_u - l_0).$$

The overall drying time in the second stage is obtained from Eq. (17) for $l_0 = 0$:

$$\tau_{2t} = \frac{L^2}{2D_1} - \frac{l_u^2}{4D_1} + \frac{(w_0 - w_e) \rho}{U} l_u.$$

4. Stage of the Moisture Migration Zone Disappearance

In the third stage there are two zones within the material : an external dried zone and an internal zone of moisture migration. The drying zone in this stage continues to decrease due to the fact that the resistance to diffusion through dry zone increases continuously becoming the controlling process.

The distribution of the partial pressures of water vapours through the dry zone is given by Eq. (12). The drying rate in the third stage is calculated by means of Eq. (13).

The moisture distribution within the migration zone is given by Eq. (3) in which the expression for the humidity variation in time may be substituted by the relationship :

$$(19) \quad - \frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{U}{\rho l_u}.$$

From Eqs. (3) and (19) it results :

$$(20) \quad \frac{d^2 w}{dl^2} = - \frac{U}{D_1 \rho l_u}.$$

Eq. (20) can be integrated by considering the moisture migration coefficient constant and using the following boundary conditions :

$$(21) \quad w = w_e \text{ at } l = l_u ; \quad \frac{dw}{dl} = 0 \text{ at } l = 0.$$

By integrating Eq. (20), with the boundary conditions (21) and using also the equation for drying rate (13), the equation of moisture distribution within the migration zone is obtained :

$$(22) \quad \frac{w - w_e}{w_0 - w_e} = \frac{1}{2l_u} \cdot \frac{U(l_u^2 - l^2)}{D_1 \rho (w_0 - w_e)}.$$

The drying time in the third stage is obtained by integrating Eq. (19) and combining with Eq. (13). Integration and terms rearrangement lead to:

$$(23) \quad \tau_3 = \frac{L^2}{2D_1} + \frac{l_u^2}{4D_1} - \frac{l^2}{2D_1} + \frac{(w_0 - w_e)\rho}{U} l_u.$$

The overall drying time is obtained using the following relationship:

$$(24) \quad \tau_{3t} = \frac{L^2}{2D_1} + \frac{l_u^2}{4D_1} + \frac{(w_0 - w_e)\rho}{U} l_u.$$

The drying is considered finished when the moisture at the layer base becomes equal to the equilibrium humidity.

5. Experimental Test of the Model

To verify the theoretical results obtained the drying was studied experimentally of the styrene—divinylbenzene copolymer. The drying was accomplished by passing the moisture eliminator over the material layer surface. The experimental conditions were: temperature—60°C, air rate—1,5 m/s. The obtained results are shown in Fig. 3. It can be seen that in the drying process of the copolymer grains three periods occur: a drying stage with constant rate and two stages with decreasing rates.

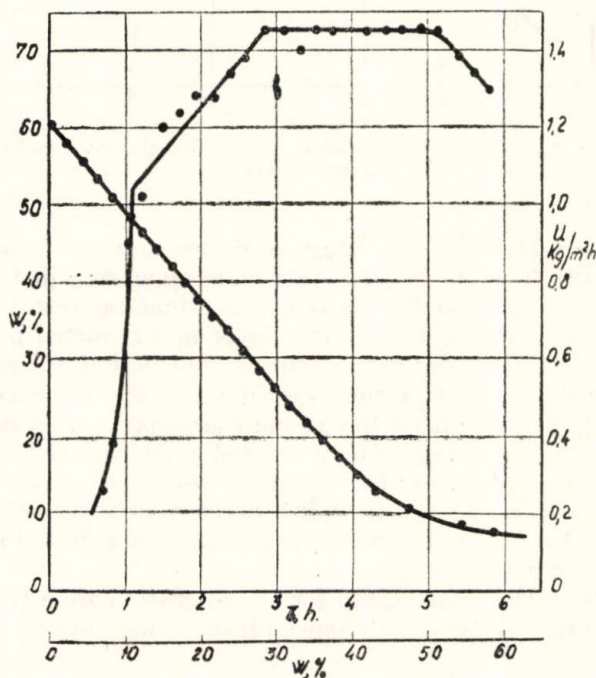


Fig. 3. — The drying kinetics for material layers of styrene—divinylbenzene copolymer grains.

It can be noticed that the drying rate decreases linearly in the first stage of rate decreasing while in the second stage the decreasing is more pronounced.

To compare the theoretical and the experimental results the drying rate was calculated in a dimensionless form.

In the stage of constant drying rate the concentration was calculated [1]. The mass transfer coefficient involved in the drying rate equation for the constant stage has been calculated by means of an equation based on experimental data and reported in a previous paper [6].

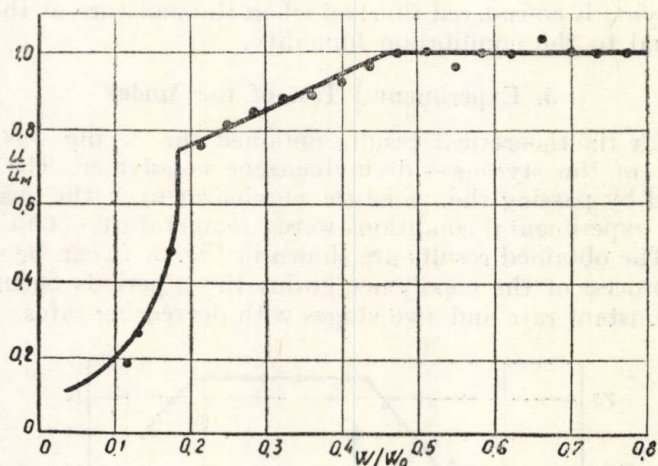


Fig. 4. — Correlation between the experimental data and the theoretical values.

The drying rate in the first stage of decreasing rate was calculated by means of Eq. (13). The length of humid zone appearing in the drying rate equation was calculated on the basis of experimental results obtained for moisture distribution through copolymer layer and reported in literature [9].

To calculate the drying rate in the second period of rate decreasing Eq. (13) was used. In this equation the thickness of the moisture migration zone is involved. Starting from the assumption that in this stage two zones are only within the material, namely a dried zone at exterior and a migration zone inside, and taking into account the fact that shifting of the migration zone within the grain might proceed in three ways, the equation derived by Toei and coworkers [1] has been used to calculate the thickness of the migration zone.

Starting from the relationship for the migration zone [1] the following equation was obtained for the dimensionless drying rate :

$$(25) \quad \frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}(1 - w/w_{cr2})}$$

By using Eqs. (1), (13) and (25) the variation of the dimensionless drying rate was plotted in Fig. 4 as a function of material moisture referred to the initial moisture, in case of copolymer layers.

The full line in these figure depicts the theoretical values, the points representing the experimental results. A good agreement is noticed between the theoretical and experimental values.

Notations

- A — drying surface, $[m^2]$,
- D_1 — coefficient of moisture migration in liquid state, $[m^2/s]$,
- D_v — effective diffusion coefficient of the vapours through the layer, $[m^2/s]$,
- G — the amount of removed moisture, $[Kg]$,
- k_g — mass transfer coefficient, $[m/s]$,
- K_{Sh} — Sherwood comparator, [dimensionless],
- l — current length, $[m]$,
- l_0 — length of the zone with initial humidity, $[m]$,
- l_u — length of the humide zone, $[m]$,
- L — overall thickness of the layer, $[m]$,
- p — partial pressure of water vapours, $[N/m^2]$,
- p_v — partial pressure of water at evaporation surface, $[N/m^2]$,
- p_a — partial pressure of water vapours in air, $[N/m^2]$,
- R — gas constant, $[J/mole\ degree]$,
- T — absolute temperature, $[^{\circ}K]$,
- U — drying rate, $[Kg/m^2\ h]$,
- U_M — drying rate during constant period, $[Kg/m^2\ h]$,
- w — moisture, $[Kg/Kg]$,
- w_0 — initial moisture, $[Kg/Kg]$,
- w_e — equilibrium moisture, $[Kg/Kg]$,
- w_t — moisture at the evaporation surface, $[Kg/Kg]$,
- w_{cr} — critical moisture, $[Kg/Kg]$,
- ρ — density, $[Kg/m^3]$,
- τ — drying time, $[s]$,
- δ_m — thickness of moisture migration zone, $[m]$.

Received, November 25, 1976

Polytechnic Institute, Jassy
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Toei R., Hayashi M., *Memoirs of the Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, **25**, 457 (1963)
2. Hideguki S., *Kogaku Kagaku*, **28**, 7 (1964).
3. Toei R., Hayashi M., *Memoirs of the Fac. of Eng., Kyoto Univ.*, **27**, 303 (1965).
4. Garside J., Lord L. W., Reagan R., *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 7 (1970).
5. Tudose R., Cristian Gh., *Rev. de Chimie*, **25**, 6 (1974).
6. Tudose R., Cristian Gh., *Bul. Inst. polit. Iași*, **XX (XXIV)**, 3-4, s. II (1974).
7. Tudose R., Cristian Gh., *Bul. Inst. polit. Iași*, **XXII (XXVI)**, 1-2, s. II (1976).
8. Tudose R., Cristian Gh., *Bul. Inst. polit. Iași* (in print).
9. Cristian Gh., *Doctoral Thesis, Polytechnic Inst., Jassy*, 1976.
10. Meier E., *Chem. Eng. Tech.*, **41**, 7 (1969).
11. Akbar M., Gorling P., *Chem., Ing. Tech.*, **33**, 9 (1961).
12. Cristian Gh., Tudose R. Z., *Rev. de Chimie*, **27**, 10 (1976).
13. Meier E., *Chem., Ing. Tech.*, **42**, 5 (1970).

MODEL GENERAL PENTRU USCAREA MATERIALELOR

(Rezumat)

Se propune un model general al uscării materialelor neadsorbante pe baza căruia se poate explica mecanismul procesului.

Conform modelului general uscarea materialelor are loc pe o suprafață. În timpul uscării în material pot exista trei zone : zona cu umiditate inițială, zona de migrare a umidității și zona uscată.

Funcție de valoarea coeficientului de migrare a umidității în stare lichidă se întâlnesc materiale la care migrarea umidității are loc pe toată grosimea materialului sau numai pe o parte din grosimea lui. În primul caz uscarea materialelor are loc în două stadii iar în al doilea caz uscarea are loc în trei stadii : stadiul de formare, stadiul de deplasare și stadiul de dispariție a zonei de migrare.

Pentru fiecare stadiu s-au stabilit relații de calcul ale vitezei și timpului de uscare.

STOICHIOMETRIA PROCESULUI DE USCARE A GAZELOR SULFUROASE

DE

I. BALASANIAN și I. GRIGORIU

1. Introducere

Gazele sulfuroase care părăsesc secția de purificare specială sînt practic lipsite de ceață și de praf, dar conțin cantități variabile de vapori de apă, funcție de temperatura de ieșire din filtrul electric umed.

Umiditatea din gaze prezintă o serie de inconveniente ca de exemplu : mărirea acțiunii corozive a SO_2 și SO_3 , scurtarea duratei de funcționare a suflantelor, creșterea pierderilor datorită formării ceții de acid sulfuric greu absorabilă, intensificarea proceselor distructive a catalizatorului în urma condensării acidului la suprafața acestuia în perioadele de oprire a instalației. Prezența vaporilor de apă este nedorită și datorită faptului că limitează posibilitatea obținerii unor soluții concentrate de oleum [1] ... [3].

Pentru evitarea fenomenelor nedorite, regimul tehnologic al instalațiilor de acid sulfuric de contact impune reducerea umidității la maximum 0,2 g/N m³, îndepărtarea vaporilor de apă realizîndu-se prin spălarea gazelor cu acid sulfuric concentrat [2], [3].

Contactul dintre fazele reactante se realizează după modelul hidrodinamic al stratului cu umplutură, în regim adiabatic, folosind o densitate de stropire mare în vederea evitării scăderii concentrației și creșterii temperaturii acidului sulfuric peste limitele impuse de regimul tehnologic [1] ... [3].

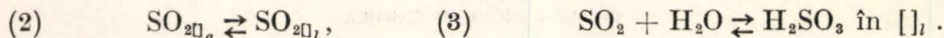
Luînd în considerație modelul de contact, regimul termic și mărimile care se măsoară în mod curent în instalațiile industriale, în prezenta lucrare se stabilesc relațiile stoichiometrice de bilanț de masă și termic pentru procesul de uscare a gazelor sulfuroase și se indică modul de utilizare al acestora în urmărirea funcționării instalației de uscare.

2. Definirea stoichiometrică a procesului

Absorbția apei într-o soluție de acid sulfuric constituie un proces fizic și comportă procesul de transformare — dizolvare a vaporilor de apă [1], [2] :

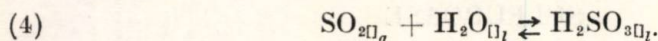


Alături de dizolvarea vaporilor de apă are loc ca proces secundar trecerea bioxidului de sulf din faza gazoasă în faza lichidă. Acest proces implică ca procese de transformare dizolvarea bioxidului de sulf și reacția de formare a acidului sulfuros [1], [2] :

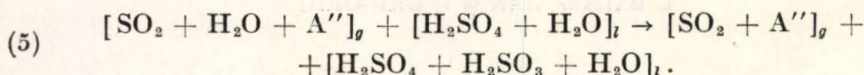


Soluțiile apoase de bioxid de sulf conțin molecule de SO_2 , H_2SO_3 și, de asemenea, ioni H^+ , HSO_3^- , SO_3^{2-} [4].

Pentru a evita complicarea formei ecuațiilor de bilanț de masă și termic definirea procesului se va face pe baza ipotezei că întreaga cantitate de bioxid de sulf dizolvat se transformă în acid sulfuros. În aceste condiții procesul de uscare al gazelor sulfuroase poate fi definit stoichiometric prin ecuațiile (1) și



Ecuația caracteristică a procesului poate fi scrisă sub forma :



Faza lichidă rezultată în proces o constituie acidul sulfuric, cu o cantitate relativ mică de bioxid de sulf, după desorbția căruia se obține așa numitul acid de uscare care furnizează apa necesară legării trioxidului de sulf în procesul de separare prin absorbție și constituie totodată produsul finit al liniei de acid sulfuric.

3. Descrierea instalației industriale

Procedeele de uscare a gazelor sulfuroase pot diferi în funcție de condițiile de lucru și de anumite cerințe impuse concentrației acizilor care se extrag din sistem. În practica industrială se folosesc sisteme cu două trepte

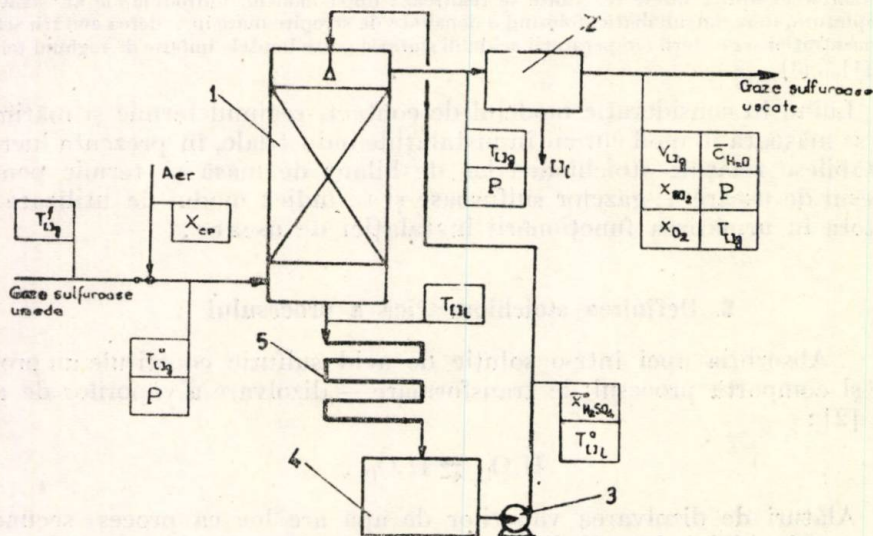


Fig. 1. — Schema instalației de uscare a gazelor sulfuroase într-o singură treaptă cu indicarea parametrilor care se măsoară: 1 — turn uscare, 2 — separator de picături, 3 — pompă acid, 4 — rezervor, 5 — răcitor stopit; [] — mărimi care se măsoară în instalație.

de uscare care permit obținerea unei părți din producție sub formă de acid relativ diluat (75...76% H_2SO_4), fie sisteme cu o singură treaptă, în care producția rezultă sub formă de acid concentrat (94 ... 96% H_2SO_4). Instalația cu două trepte nu se justifică decât în cazul în care producția este destinată fabricării superfosfatului simplu care necesită un acid diluat [2], [3].

În fig. 1 este redată schema tehnologică a instalației de uscare a gazelor sulfuroase într-o singură treaptă, utilizată în toate instalațiile moderne de acid sulfuric. De asemenea se indică parametrii care se măsoară în mod obișnuit în instalație.

Absorbția bioxidului de sulf este o funcție de temperatură, de presiunea parțială a bioxidului de sulf în faza gazoasă și de concentrația acidului. Deoarece solubilitatea bioxidului de sulf crește odată cu concentrația bioxidului de sulf în gaze, diluarea gazelor sulfuroase la concentrația optimă, pentru procesul de oxidare catalitică a SO_2 , se realizează înainte de uscare.

4. Relații stoichiometrice de bilanț de masă

Ecuatiile algebrice de bilanț de masă se stabilesc în funcție de gradul de absorbție al apei ($\eta_{\text{H}_2\text{O}}$) și de gradul de dizolvare al bioxidului de sulf (η_{SO_2}). Ținând cont de ecuațiile proceselor de transformare (1) și (4), aceste mărimi se definesc prin intermediul ecuațiilor :

$$(6) \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}[g]}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}[l]}_g}{n_{\text{H}_2\text{O}[l]}^0},$$

$$(7) \quad \eta_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{SO}_2[l]}^0 - n_{\text{SO}_2[l]}_g}{n_{\text{SO}_2[l]}^0} = \frac{(n_{\text{H}_2\text{O}[l]}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}[l]}^0 \eta_{\text{H}_2\text{O}}) - n_{\text{H}_2\text{O}[l]}_g}{n_{\text{SO}_2[l]}^0} = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4[l]}_l}{n_{\text{SO}_2[l]}^0},$$

de unde se obțin următoarele ecuații generale de bilanț de masă :

$$(8) \quad \begin{cases} n_{\text{H}_2\text{O}[l]}_g = n_{\text{H}_2\text{O}[l]}^0 (1 - \eta_{\text{H}_2\text{O}}), & n_{\text{SO}_2[l]}_g = n_{\text{SO}_2[l]}^0 (1 - \eta_{\text{SO}_2}), \\ n_{\text{H}_2\text{O}[l]}_l = n_{\text{H}_2\text{O}[l]}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}[l]}^0 \eta_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{SO}_2[l]}^0 \eta_{\text{SO}_2}, & n_{\text{H}_2\text{SO}_4[l]}_l = n_{\text{SO}_2[l]}^0 \eta_{\text{SO}_2}. \end{cases}$$

Pentru faza gazoasă corespunzătoare ieșirii din filtrele electrice umede se pot scrie relațiile :

$$(9) \left\{ \begin{array}{l} V_{[1]g}^* = V_{[1]g}^f + V_{H_2O}^f = V_{SO_2}^f + V_{O_2}^f + V_{N_2}^f + V_{H_2O}^f, \\ V_{SO_2}^f = x_{SO_2}^f V_{[1]g}^f, \quad V_{O_2}^f = x_{O_2}^f V_{[1]g}^f, \\ V_{N_2}^f = (1 - x_{SO_2}^f - x_{O_2}^f) V_{[1]g}^f, \\ V_{H_2O}^f = m_{H_2O}^f V_m / M_{H_2O} = \bar{C}_{H_2O}^f V_{[1]g}^f V_m \cdot 10^{-3} / M_{H_2O} = \\ = 1,244 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f V_{[1]g}^f, \\ V_{[1]g}^* = V_{[1]g}^f (1 + 1,244 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f), \\ n_{[1]g}^* = n_{[1]g}^f + n_{H_2O}^f = V_{[1]g}^f (0,04464 + 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f), \\ n_{SO_2}^f = 0,04464 x_{SO_2}^f V_{[1]g}^f, \quad n_{O_2}^f = 0,04464 x_{O_2}^f V_{[1]g}^f, \\ n_{H_2O}^f = m_{H_2O}^f / M_{H_2O} = 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f V_{[1]g}^f, \\ m_{[1]g}^* = m_{[1]g}^f + m_{H_2O}^f = V_{[1]g}^f (0,04464 M_{[1]g}^f + \bar{C}_{H_2O}^f \cdot 10^{-3}), \\ m_{[1]g}^f = V_{[1]g}^f M_{[1]g}^f / V_m, \quad m_{H_2O}^f = \bar{C}_{H_2O}^f V_{[1]g}^f \cdot 10^{-3}, \\ M_{[1]g}^f = x_{SO_2}^f M_{SO_2} + x_{O_2}^f M_{O_2} + x_{N_2}^f M_{N_2}. \end{array} \right.$$

Analog, pentru aerul introdus în vederea diluării se obțin relațiile :

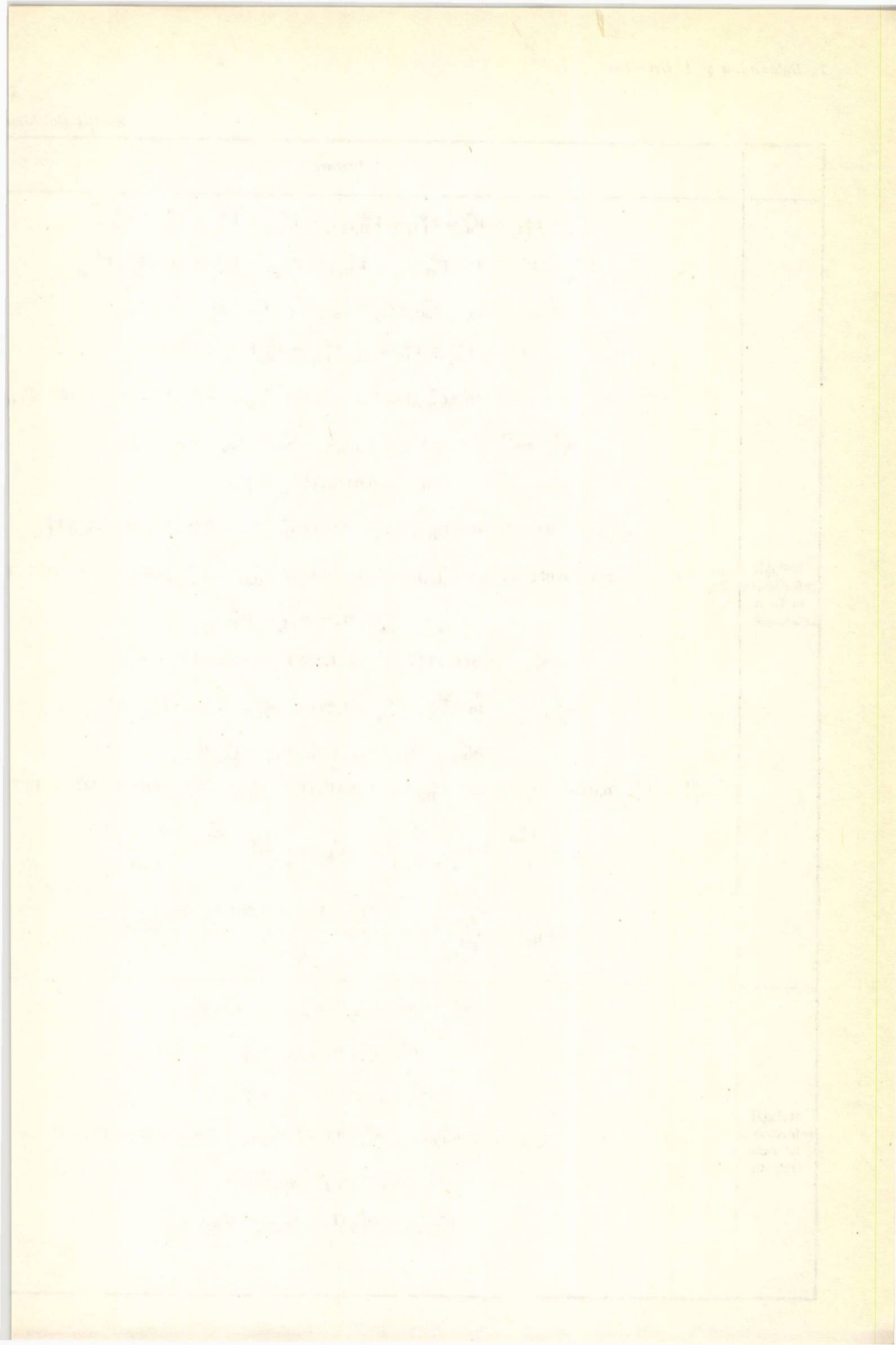
$$(10) \left\{ \begin{array}{l} V_a^* = V_a + V_{H_2O}^a = V_a (1 + 1,611 \bar{x}_{H_2O}^0) = V_{[1]g}^0 (1 - x_{cp}), \\ m_{H_2O}^a = \bar{x}_{H_2O}^0 m_a = 1,294 V_a \bar{x}_{H_2O}^0, \\ V_{H_2O}^a = 1,244 m_a \bar{x}_{H_2O}^0 = 1,611 V_a \bar{x}_{H_2O}^0, \\ \bar{x}_{H_2O}^0 = 0,622 \frac{\varphi p_{H_2O}^e}{P - \varphi p_{H_2O}^e}, \quad [\text{kg } H_2O / \text{kg aer uscat}], \\ n_a^* = n_a + n_{H_2O}^a = V_a (0,04464 + 0,0719 \bar{x}_{H_2O}^0), \\ m_a^* = m_a + m_{H_2O}^a = 1,294 V_a (1 + \bar{x}_{H_2O}^0). \end{array} \right.$$

Concretizate pe faze și componenți ecuațiile algebrice de bilanț de masă sînt redată în tabelul 1.

5. Relații stoichiometrice de bilanț termic

Procesul fiind adiabatic ecuația generală a bilanțului termic se scrie sub forma :

$$(11) \quad Q_{[1]g}^0 + Q_{H_2O[1]g}^0 + Q_{[1]l}^0 + Q_{deg.} = Q_{[1]g} + Q_{H_2O[1]g} + Q_{[1]l} + Q_p.$$



	Intrare
	$V_{[l]g}^{0*} = V_{[l]g}^{f*} + V_a^* = V_{[l]g}^0 + V_{H_2O[l]g}^0 = V_{SO_2}^0 + V_{O_2}^0 + V_{N_2}^0 + V_{H_2O[l]g}^0$ $V_{[l]g}^0 = V_{[l]g}^f + V_a, V_{H_2O[l]g}^0 = V_{H_2O}^f + V_{H_2O}^a = 1,244 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 V_{[l]g}^0$ $V_{SO_2}^0 = V_{SO_2}^f = x_{SO_2}^0 V_{[l]g}^0 = x_{SO_2}^f V_{[l]g}^f, V_a = (1 - x_{cp}) V_{[l]g}^0$ $V_{O_2}^0 = V_{O_2}^f + V_{O_2}^a = x_{O_2}^0 V_{[l]g}^0 = x_{O_2}^f V_{[l]g}^f + 0,21 V_a$ $V_{[l]g}^{0*} = V_{[l]g}^f (1 + 1,244 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f) + V_a (1 + 1,611 \bar{x}_{H_2O}^0) = V_{[l]g}^0 (1 + 1,244 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0)$
Relații referitoare la faza gazoasă	$n_{[l]g}^{0*} = n_{[l]g}^{f*} + n_a^* = n_{[l]g}^0 + n_{H_2O[l]g}^0 = n_{SO_2}^0 + n_{O_2}^0 + n_{N_2}^0 + n_{H_2O[l]g}^0$ $n_{[l]g}^0 = 0,04464 (V_{[l]g}^f + V_a)$ $n_{H_2O[l]g}^0 = 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f V_{[l]g}^f + 0,0719 \bar{x}_{H_2O}^0 V_a = 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 V_{[l]g}^0$ $n_{[l]g}^{0*} = V_{[l]g}^f (0,04464 + 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f) + V_a (1 + 0,0719 \bar{x}_{H_2O}^0) = V_{[l]g}^0 (0,04464 + 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0)$ $m_{[l]g}^{0*} = m_{[l]g}^{f*} + m_a^* = m_{[l]g}^0 + m_{H_2O[l]g}^0$ $m_{[l]g}^0 = 0,04464 V_{[l]g}^f M_{[l]g}^f + 1,294 V_a = 0,04464 V_{[l]g}^0 M_{[l]g}^0$ $m_{H_2O[l]g}^0 = 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f V_{[l]g}^f + 1,294 V_a \bar{x}_{H_2O}^0 = 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 V_{[l]g}^0$ $M_{[l]g}^0 = x_{SO_2}^0 M_{SO_2} + x_{O_2}^0 M_{O_2} + x_{N_2}^0 M_{N_2}$ $m_{[l]g}^{0*} = V_{[l]g}^f (0,04464 M_{[l]g}^f + 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f) + 1,294 V_a (1 + \bar{x}_{H_2O}^0) = V_{[l]g}^0 (0,04464 M_{[l]g}^0 + 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0)$ $x_{SO_2}^0 = \frac{V_{SO_2[l]g}^0}{V_{[l]g}^0} = \frac{x_{SO_2}^f}{1 + V_{O_2}^f/V_{[l]g}^f}, x_{O_2}^0 = \frac{V_{O_2[l]g}^0}{V_{[l]g}^0} = \frac{x_{O_2}^f + 0,21 V_a/V_{[l]g}^f}{1 + V_a/V_{[l]g}^f}$ $\bar{C}_{H_2O}^0 = \frac{m_{H_2O[l]g}^0}{V_{[l]g}^0} = \frac{10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^f V_{[l]g}^f + 1,294 V_a \bar{x}_{H_2O}^0}{V_{[l]g}^f + V_a} 10^3$
Relații referitoare la faza lichidă	$m_{[l]l}^0 = m_{H_2SO_4[l]l}^0 + m_{H_2O[l]l}^0 = V_{[l]l}^0 \rho_{[l]l}^0$ $m_{H_2SO_4[l]l}^0 = \bar{x}_{H_2SO_4}^0 m_{[l]l}^0$ $m_{H_2O[l]l}^0 = (1 - \bar{x}_{H_2SO_4}^0) m_{[l]l}^0$ $n_{[l]l}^0 = n_{H_2SO_4[l]l}^0 + n_{H_2O[l]l}^0 = m_{[l]l}^0 [0,0102 \bar{x}_{H_2SO_4}^0 + 0,05555 (1 - \bar{x}_{H_2SO_4}^0)]$ $n_{H_2SO_4[l]l}^0 = m_{[l]l}^0 \bar{x}_{H_2SO_4}^0 / M_{H_2SO_4}$ $n_{H_2O[l]l}^0 = m_{[l]l}^0 (1 - \bar{x}_{H_2SO_4}^0) / M_{H_2O}$

bilanț de masă

Ieșire

$$V_{[l]g}^* = V_{[l]g} + V_{H_2O[l]g} = V_{SO_2} + V_{O_2} + V_{N_2} + V_{H_2O[l]g}$$

$$V_{O_2} = V_{O_2}^0, V_{N_2} = V_{N_2}^0, V_{SO_2} = V_{SO_2}^0 (1 - \eta_{SO_2}), V_{H_2O[l]g} = V_{H_2O[l]g}^0 (1 - \eta_{H_2O})$$

$$V_{[l]g}^* = V_{[l]g}^0 (1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}) + V_{H_2O[l]g}^0 (1 - \eta_{H_2O}) = V_{[l]g}^0 [(1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}) + 1,244 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 (1 - \eta_{H_2O})]$$

$$n_{[l]g}^* = n_{[l]g} + n_{H_2O[l]g} = n_{SO_2} + n_{O_2}^0 + n_{N_2}^0 + n_{H_2O[l]g} = V_{[l]g}^0 [0,04464 (1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}) + 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 (1 - \eta_{H_2O})]$$

$$m_{[l]g}^* = m_{[l]g} + m_{H_2O[l]g} = m_{SO_2} + m_{O_2}^0 + m_{N_2}^0 + m_{H_2O[l]g} =$$

$$= V_{[l]g}^0 [0,04464 M_{[l]g} (1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}) + 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 (1 - \eta_{H_2O})]$$

$$M_{[l]g} = x_{SO_2} M_{SO_2} + x_{O_2} M_{O_2} + x_{N_2} M_{N_2}$$

$$x_{SO_2} = \frac{V_{SO_2[l]g}}{V_{[l]g}} = \frac{x_{SO_2}^0 (1 - \eta_{SO_2})}{1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}}, \quad x_{O_2} = \frac{V_{O_2[l]g}}{V_{[l]g}} = \frac{x_{O_2}^0}{1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}}$$

$$\bar{C}_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{[l]g}} = \frac{\bar{C}_{H_2O}^0 (1 - \eta_{H_2O})}{1 - x_{SO_2}^0 \eta_{SO_2}}$$

$$n_{[l]l} = n_{H_2SO_4[l]l} + n_{H_2O[l]l} + n_{H_2SO_3[l]l} = n_{[l]l}^0 + 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{H_2O}^0 (1 - \eta_{H_2O})$$

$$n_{H_2SO_4[l]l} = n_{H_2SO_4[l]l}^0, \quad n_{H_2SO_3[l]l} = 0,04464 x_{SO_2}^0 V_{[l]g}^0 \eta_{SO_2},$$

$$n_{H_2O[l]l} = n_{H_2O[l]l}^0 - n_{H_2SO_3[l]l} + n_{H_2O[l]g}^0 \eta_{H_2O}$$

$$m_{[l]l} = m_{H_2SO_4[l]l} + m_{H_2O[l]l} + m_{H_2SO_3[l]l} = m_{[l]l}^0 + 10^{-3} \cdot V_{[l]g}^0 \bar{C}_{H_2O}^0 \eta_{H_2O} + 2,587 x_{SO_2}^0 V_{[l]g}^0 \eta_{SO_2}$$

$$m_{H_2SO_4[l]l} = m_{H_2SO_4[l]l}^0, \quad m_{H_2O[l]l} = m_{H_2O[l]l}^0 + m_{H_2O[l]g}^0 \eta_{H_2O} - n_{H_2SO_3[l]l} M_{H_2O}$$

$$x_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4[l]l}}{m_{[l]l}} = \frac{m_{[l]l}^0}{m_{[l]l}^0}, \quad x_{SO_3[l]l} = \frac{m_{SO_3[l]l}}{m_{[l]l}} = \frac{2,587 x_{SO_2}^0 V_{[l]g}^0 \eta_{SO_2}}{m_{[l]l}}$$

Tabelul 2
Relații stoichiometrice de bilanț termic

	Intrări	Ieșiri
Relații pentru faza gazoasă	$Q_{[1]_g}^0 = m_{[1]_g}^0 C_{p[1]_g}^0 (T_{[1]_g}^0 - 273) = n_{[1]_g}^0 C_{mp[1]_g}^0 (T_{[1]_g}^0 - 273)$ $C_{p[1]_g}^0 = C_{mp[1]_g}^0 / M_{[1]_g}^0, \text{ [kJ/kg} \cdot \text{grad]}$ $C_{mp[1]_g}^0 = x_{\text{SO}_2}^0 C_{mp \text{SO}_2}^0 + x_{\text{O}_2}^0 C_{mp \text{O}_2}^0 + x_{\text{N}_2}^0 C_{mp \text{N}_2}^0$ $C_{mp Ai}^0 = f(T_{[1]_g}^0), \text{ [kJ/kmol} \cdot \text{grad]}$	$Q_{[1]_g} = m_{[1]_g} C_{p[1]_g} (T_{[1]_g} - 273) = n_{[1]_g} C_{mp[1]_g} (T_{[1]_g} - 273)$ $C_{p[1]_g} = C_{mp[1]_g} / M_{[1]_g}, \text{ [kJ/kg} \cdot \text{grad]}$ $C_{mp[1]_g} = x_{\text{SO}_2} C_{mp \text{SO}_2} + x_{\text{O}_2} C_{mp \text{O}_2} + x_{\text{N}_2} C_{mp \text{N}_2}$ $C_{mp Ai} = f(T_{[1]_g}), \text{ [kJ/kmol} \cdot \text{grad]}$
	$Q_{\text{H}_2\text{O}[1]_g}^0 = m_{\text{H}_2\text{O}[1]_g}^0 \cdot C_{p \text{H}_2\text{O}[1]_g}^0 (T_{[1]_g}^0 - 273) =$ $= n_{\text{H}_2\text{O}[1]_g}^0 C_{mp \text{H}_2\text{O}[1]_g}^0 (T_{[1]_g}^0 - 273)$	$Q_{\text{H}_2\text{O}[1]_g} = m_{\text{H}_2\text{O}[1]_g} C_{p \text{H}_2\text{O}[1]_g} (T_{[1]_g} - 273) =$ $= n_{\text{H}_2\text{O}[1]_g} C_{mp \text{H}_2\text{O}[1]_g} (T_{[1]_g} - 273)$
Relații pentru faza lichidă	$Q_{[1]_l}^0 = m_{[1]_l}^0 C_{p[1]_l}^0 (T_{[1]_l}^0 - 273)$ $C_{p[1]_l}^0 = f(T_{[1]_l}^0, x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0), \text{ [kJ/kg} \cdot \text{grad]}$	$Q_{[1]_l} = m_{[1]_l} C_{p[1]_l} (T_{[1]_l} - 273)$ $C_{p[1]_l} = f(T_{[1]_l}, x_{\text{H}_2\text{SO}_4}, x_{\text{SO}_2}, x_{\text{SO}_3}) \approx f(T_{[1]_l}, x_{\text{H}_2\text{SO}_4})$
	$Q_{\text{deg.}} = (-\Delta H_{\text{cond. H}_2\text{O}}) \cdot 0,05555 \cdot 10^{-3} \bar{C}_{\text{H}_2\text{O}[1]_g}^0 V_{\text{H}_2\text{O}}^0 +$ $+ (-\Delta R_i^0) 0,04464 x_{\text{SO}_2}^0 V_{[1]_g}^0 \eta_{\text{SO}_2} + Q_{\text{ad}}$ $(-\Delta H_{\text{cond. H}_2\text{O}}) = f(T, P)$ $Q_{\text{ad}} = Q_{\text{dil. } x_{\text{H}_2\text{SO}_4}} - Q_{\text{dil. } x_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0}$ $(-\Delta H_{\text{dil. SO}_2}) = f(T, x_{\text{H}_2\text{SO}_4})$	$Q_p = \frac{(\%) Q_{\text{deg.}}}{100}$

Termenul principal al bilanțului este $Q_{deg.}$, pentru calculul căruia, alături de procesele de transformare (1) și (4), trebuie luat în considerație și procesul de diluare diferențială a soluției de acid sulfuric [2], redat prin ecuația caracteristică :

$$(12) \quad [H_2O + H_2SO_4]_{l,x^0} + [H_2O]_l \rightarrow [H_2O + H_2SO_4]_{l,x}, \quad \bar{x}_{H_2SO_4} < \bar{x}_{H_2SO_4}^0.$$

În aceste condiții se poate scrie egalitatea :

$$(13) \quad Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond. H_2O}) n_{H_2O[l]}^0 \gamma_{H_2O} + (-\Delta_{R_4} H_T^0) n_{SO_2[l]}^0 \gamma_{SO_2} + Q_{dd}.$$

Neglijând transformarea (4), al cărui grad de transformare are valori mici, ecuația (13) devine :

$$(14) \quad Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond. H_2O}) n_{H_2O[l]}^0 \gamma_{H_2O} + Q_{dd}.$$

Deoarece efectul termic al transformării (4) se poate scrie pe baza transformărilor (2) și (3) sub forma

$$(-\Delta_{R_4} H_T^0) = (-\Delta H_{diz. SO_2}) + (-\Delta_{R_3} H_T^0),$$

o expresie completă a lui $Q_{deg.}$ se obține neglijând numai $(-\Delta_{R_3} H_T^0)$ și anume:

$$(15) \quad Q_{deg.} = (-\Delta H_{cond. H_2O}) n_{H_2O[l]}^0 \gamma_{H_2O} + (-\Delta H_{diz. SO_2}) n_{SO_2[l]}^0 \gamma_{SO_2} + Q_{dd}.$$

La 298°K efectele termice ale reacțiilor (3) și (4) au valorile - 26 880, respectiv - 52 335 kJ/kmol SO_2 [5], [6]. Efectul termic de diluare diferențială (Q_{dd}) se poate calcula analitic sau grafic, utilizând diagrama $H-x$ pentru sistemul $H_2O - H_2SO_4$ [2]. Pentru $(-\Delta H_{cond. H_2O})$ și $(-\Delta H_{diz. SO_2})$ se găsesc valori în literatura de specialitate [4], [5], [7].

Ecuațiile algebrice de bilanț termic, concretizate pe faze și componenți, sînt redată în tabelul 2.

6. Concluzii

1. Urmărind ecuațiile din tabelele 1, 2 și din sistemele (9), (10) și fig. 1, se constată că în instalațiile industriale nu se măsoară toate mărimile necesare întocmirii bilanțurilor de masă și termic în vederea analizei funcționării lor. Pentru ca sistemele ecuațiilor de bilanț de masă și termic să devină determinate este necesar să se măsoare încă :

a) conținutul în umiditate al gazelor sulfuroase la ieșirea din filtre ($\bar{C}_{H_2O}^f$) sau la intrarea în turnul de uscare ($\bar{C}_{H_2O}^0$);

b) conținutul în bioxid de sulf al gazelor sulfuroase la ieșirea din filtre ($x_{SO_2}^f$) sau la intrarea în turnul de uscare ($x_{SO_2}^0$). În locul acestor mărimi se poate măsura conținutul în bioxid de sulf al acidului care iese din turn (x_{SO_2});

c) concentrația acidului la ieșirea din turn ($\bar{x}_{H_2SO_4}$).

Măsurarea mărimilor referitoare la faza lichidă ce iese din turn, pe lângă avantajele tehnicii de măsurare permite și verificarea debitului de acid stropit pe turn :

$$(16) \quad V_{[l]}^0 = \frac{\bar{x}_{H_2SO_4} V_{[g]}^0 (10^{-3} \bar{C}_{H_2O} \gamma_{H_2O} + 2,587 \bar{x}_{SO_2}^0 \gamma_{SO_2})}{(\bar{x}_{H_2SO_4}^0 - \bar{x}_{H_2SO_4}) \rho_{[l]}^0}, \text{ [m}^3/\text{h]}.$$

2. Relația de calcul a gradului de dizolvare a bioxidului de sulf se stabilește pornind de la compoziția în SO_2 (tabelul 1) :

$$(17) \quad \gamma_{SO_2} = \frac{\bar{x}_{SO_2[l]}^0 - \bar{x}_{SO_2[l]g}}{\bar{x}_{SO_2[l]g}^0 (1 - \bar{x}_{SO_2[l]g})},$$

cînd se măsoară $\bar{x}_{SO_2[l]}^0$ și

$$(18) \quad \gamma_{SO_2} = \frac{n_{SO_2[l]}}{n_{SO_2[l]g} + n_{SO_2[l]l}} = \frac{1}{1 + 2,8527 V_{[l]g} \bar{x}_{SO_2[l]g} / m_{[l]} \bar{x}_{SO_2[l]l}},$$

cînd se măsoară $\bar{x}_{SO_2[l]l}$.

La calculul gradului teoretic de dizolvare se va avea în vedere că valorile experimentale sînt date sub forma solubilității ($S_{SO_2} = g \text{ SO}_2 / 100 \text{ g sol. H}_2\text{SO}_4$, $S = f(T, \bar{x}_{H_2SO_4})$, [2] ... [5].

3. Pentru gradul de absorbție al apei se stabilește în mod asemănător relația :

$$(19) \quad \gamma_{H_2O} = 1 - \frac{\bar{C}_{H_2O[l]g}}{\bar{C}_{H_2O[l]g}^0} (1 - \bar{x}_{SO_2[l]g}^0 \gamma_{SO_2}),$$

sau, pentru $V_{SO_2[l]} = 0$, ($V_{[l]g}^0 = V_{[l]g}$) :

$$(20) \quad \gamma_{H_2O} = 1 - \frac{\bar{C}_{H_2O[l]g}}{\bar{C}_{H_2O[l]g}^0}.$$

La întocmirea bilanșurilor teoretice, calculul gradului teoretic de absorbție al apei se determină cu relația :

$$(21) \quad \bar{C}_{H_2O[l]g}^e = 804 \frac{p_{H_2O[l]g}^e}{P - p_{H_2O[l]g}^e};$$

mărimea $p_{H_2O[l]g}^e$ depinzînd de temperatura și compoziția fazei lichide care intră în reactor, poate fi determinată grafic sau analitic [2], [4].

4. Luînd în considerație mărimile măsurate și cele propuse pentru a fi măsurate, la întocmirea bilanșurilor de masă și termic, pentru analiza funcționării instalației, trebuie avut în vedere faptul că rezolvarea este posibilă numai dacă măsurătorile suplimentare pentru faza gazoasă se fac la intrarea în turnul de uscare, pentru gazele sulfuroase umede, diluate.

Notății

$\bar{C}_{H_2O[l]_g}$	— conținutul în apă al fazei gazoase, [g/N m ³ _g uscată],
$m_{[l]_i}, m_{Ai}$	— masa de fază i și de component Ai din faza i , [kg/h],
$M_{[l]_i}, M_{Ai}$	— masa molară a fazei i și a componentului Ai , [kg/kmol],
$n_{[l]_i}, n_{Ai}$	— număr de moli de fază i și de component Ai din faza i , [kmoli/h],
Q_{deg}	— cantitatea de căldură degajată în proces, [kJ/h],
$Q_{[l]_i}$	— cantitatea de căldură adusă sau evacuată cu faza i , [kJ/h],
Q_{dd}	— efectul termic de diluare diferențială, [kJ/h],
T	— temperatura, [°K],
V_m	— volumul molar, [Nm ³ /kmol],
$V_{[l]_i}, V_{Ai}$	— volumul de fază i și de component Ai din faza i , [Nm ³ /h],
x_{Ai}	— fracția molară a componentului Ai ,
$\bar{x}_{Ai}$	— fracția de masă a componentului Ai ,
x_{ep}	— deschiderea clapetei de pe traseul de aer, [fracții],
$\bar{x}_{H_2O}^0$	— conținutul de apă al aerului, [kg/kg aer uscat],
$(-\Delta H_{cond.H_2O})$	— căldura de condensare a vaporilor de apă, [kJ/kmol],
$(-\Delta H_{diz.SO_2})$	— căldura de dizolvare a bioxidului de sulf, [kJ/kmol],
$(-\Delta R_i H_T^0)$	— efectul termic al reacției i , [kJ/kmol],
$\rho_{[l]_i}$	— densitatea fazei i , [kg/m ³],
γ_{SO_2}	— gradul de dizolvare al bioxidului de sulf,
γ_{H_2O}	— gradul de absorbție al apei.

Indici

f	— mărime care se referă la ieșirea din filtrele electrice umede,
0	— mărime care se referă la intrarea în turnul de uscare,
e	— mărimi de echilibru,
a	— mărime care se referă la aerul pentru diluare,
$*$	— mărimi referitoare la faza gazoasă umedă,
$[]_l$	— faza lichidă,
$[]_g$	— faza gazoasă.

Primută la 12 ianuarie 1976

Institutul politehnic, Iași
Catedra de tehnologia
substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice*. EDP, Buc., 1972, 403.
2. Leonte C., Balasanian I., Calistru C., *Tehnologia compuşilor cu sulf și fosfor*. Partea I, *Tehnologia compuşilor cu sulf*. Inst. polit., Iași, 1974, 192.
3. Pincovschi E., *Tehnologia acidului sulfuric și a compuşilor intermediari*. Ed. Tehn., Buc., 1967, 167.
4. * * * *Справочник сернокислотчика*. Изд. 2, Изд. Химия, М., 1971, 73.
5. * * * *Manualul inginerului chimist*. Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1952, 1497.
6. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К., Шамовский Л. М., Ченцова Л. Т., Анваер Б. И., *Термические константы неорганических веществ*. Изд. АН СССР, М., 1949, 7.
7. Malin K. M., Arkin N. L., Boreskov G. K., Slinko G. M., *Tehnologia acidului sulfuric*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1953, 375.

LA STOECHIOMÉTRIE DU PROCESSUS DE SÉCHAGE DES GAZ SULFUREUX

(Résumé)

On établit les processus élémentaires de transformation de masse qui doivent être pris en considération à l'élaboration des bilans de masse et thermique. On établit ensuite les relations stoechiométriques qui tiennent compte du régime thermique et des grandeurs qui sont mesurées couramment dans les installations industrielles.

CONSIDERATIONS ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF
FERROCENYLACETYLENE AND OF CERTAIN OLIGOMERS

BY

TATIANA LIXANDRU, C. GHIRVU, LUCIA ȚĂTARU and I. MAZILU

1. Introduction

It is well known that structure and properties of acetylenic polymers are greatly influenced by substituents of the macromolecular chain [1] ... [4].

Recent studies on the polymerisation of ferrocenylacetylene induced us to attempt an investigation into this problem from quantum mechanical point of view [5], [6]. Thus, we set about performing a simple OM Hückel treatment of ferrocenylacetylene and its oligomers. As we know such studies on substituted derivatives of ferrocenyl have not been done as yet, they being far more difficult in regard to those on ferrocen.

Facts go to show that ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, owing to its high symmetry (D_{5d}), has been the object of many theoretical studies and of advanced quantum mechanical calculations, despite the great amount of electrons present in the system [7] ... [10]. The problem becomes still more complicated when ferrocen turns to substituted derivatives, both because of the decrease in symmetry as well as because of the increase in the number of electrons.

Consequently, in the framework of the mentioned method, we used a simplified model of treatment of these compounds. This model was suggested on performing a complete Hückel calculation of the monomer and of the two dimers. The molecular diagrams, the resonance and stabilisation energies and the free valences of the monomer, dimers and trimers were calculated and references to their stability were made. In the case of the monomer and dimers, some spectral correlation for the first absorption band of the electronic spectrum starting from the longer wavelength were given.

2. Calculation Model

Due to the great amount of electrons present in the molecule it was not possible to include the whole system into the calculation excepting the monomer and the dimers. In this case, a complete Hückel calculation of ferrocenylacetylene and its dimers was performed, by numbering the atoms, as in Fig. 1.

For the metal four atomic orbitals were, taken into consideration, each one occupied by two electrons ($3d_0$, $3d_{\pm 1}$, $3d_{\pm 2}$, $4s$) [11], they being numbered in Fig. 1 from 8 to 11.

The calculation parameters will be given further on.

With respect to the other systems, only the cyclopentadienylic ring attached to the acetylen was included into occurs.

Thus, Hückel OM calculations were performed for the systems shown in Fig. 2.

3. Results and Discussion

It was known that according to the theory of simple Hückel molecular orbitals, the values of the Coulomb parameter, as an empirical property of the atom, and those of the resonance parameter, β , an empirical property of a chemical bond [12], were to be selected.

The most of parameters used, except those of the metal in the monomer and the dimers, were

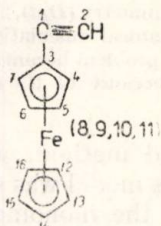


Fig. 1. — Numbering of atoms for ferrocenylacetylene.

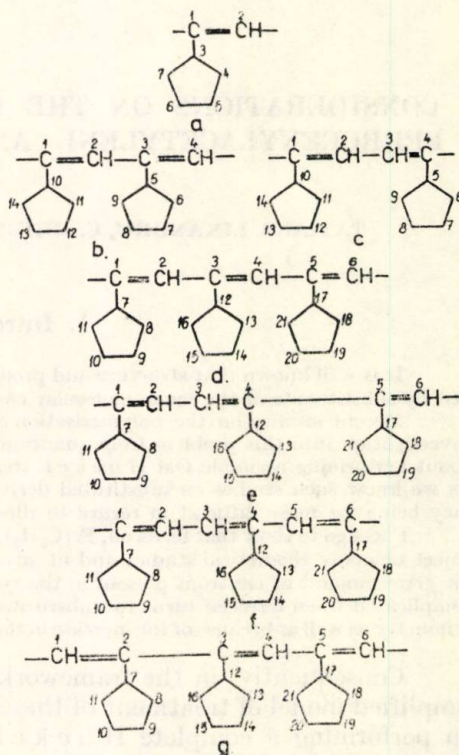


Fig. 2. — Numbering of atoms for the systems under investigation: a — monomer, b — dimer - 1,3, c — dimer - 1,4, d — trimer - 1,3,5, e — trimer - 1,4,5, f — trimer - 1,4,6, g — trimer - 2, 3, 5.

selected according to indications given by Purcell and Singer [13]. The values of these parameters are the following:

a) For ferrocenylacetylene (Fig. 1):

$$\alpha_8 = \alpha_9 = \alpha_{10} = \alpha_{11} = \alpha + 2\beta,$$

$$\beta_{8-3} = \beta_{8-4} = \beta_{8-5} = \beta_{8-6} = \beta_{8-7} = \beta_{8-12} = \beta_{8-13} = \beta_{8-14} = \beta_{8-15} = \\ = \beta_{8-16} = 0,1\beta,$$

$$\beta_{9-3} = \beta_{9-4} = \beta_{9-5} = \dots = \beta_{9-16} = 0,2\beta,$$

$$\beta_{10-3} = \beta_{10-4} = \beta_{10-5} = \dots = \beta_{10-16} = 0,15\beta,$$

$$\beta_{11-3} = \beta_{11-4} = \beta_{11-5} = \dots = \beta_{11-16} = 0,5\beta,$$

$$\beta_{1-2} = 1,1 \beta.$$

b) For the systems shown in Fig. 2:

system *a*: $\beta_{1-2} = 1.1\beta$;

system *b*: $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = 1.1\beta$; $\beta_{2-3} = 0.9\beta$;

system *c*: $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = 0.9\beta$;

system *d*: $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$;

system *e*: $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$;

system *f*: $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$;

system *g*: $\beta_{1-2} = \beta_{3-4} = \beta_{5-6} = 1.1\beta$, $\beta_{2-3} = \beta_{4-5} = 0.9\beta$.

All these values for β , except for β_{1-2} , were selected taking into account the symmetry of atomic orbitals of the metal in ferrocen [11]. For the dimers, in the complete Hückel calculations, the parameters were similarly selected. As for the other cases — not indicated — the parameters were the standard ones [14].

Our first observations refer to the electronic spectrum of ferrocenylacetylene and its dimers, more exactly, to the first band of the electronic spectrum.

The relevant data are given in Table 1.

Rosenblum et al. [15], in their experiments on the ferrocenylacetylene spectrum, found that the first absorption band was located at 445 m μ , corresponding to a transition energy of about 2.78 eV. This fact was confirmed by our spectral investigations. Thus, the electronic spectrum of ferrocenylacetylene was registered in various solvents (ethyl alcohol, ethyl-bromide, ether, etc.), with the aid of a UNICAM-SP-800 spectrophotometer. Thereby, the experimental Rosenblum value was again found here. At the same time, slight shifts of the band were observed in relation to the solvent used.

Table 1

System	Transition energy, ΔE [eV]	
	Calculated	Experimental
Ferrocen	4.87 [*])	2.75
Monomer	3.10	2.78
Dimer-1,3	2.32	—
Dimer-1,4	2.22	—

^{*}) The value calculated by Ballhausen [5] is of 5.38 eV.

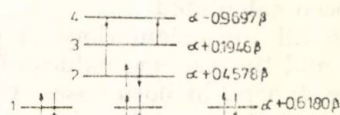


Fig. 3. — Electronic distribution on the final OM caught up and possible electronic transition for ferrocenylacetylene.

It should be recalled that literature data show that this band coincides with that of ferrocen, were the corresponding transition energy is of 2.75 eV [5]. This observation justifies the assertion, from that the respective band results from an electronic transition one metal orbital to another. In this case, the fact cannot come directly from the MO theory.

In order to prove our data, it would be necessary that a molecular orbital containing a higher weight of a metal orbital should participate in the corresponding transition.

The respective band has been interpreted in the following manner. If one notes with 1, 2 and 3 the highest binding molecular orbitals and with 4 the first nonbinding orbital of ferrocenylacetylene, then the electronic distribution taken for the calculation of the ground state charges should be that given in Fig. 3.

However, for the interpretation of the spectrum it is necessary to take into account two transitions, namely $3 \rightarrow 4$ and $2 \rightarrow 4$, since the molecular orbital noted with 3 in Fig. 3 is a binding one and may be occupied by an electron from 2, thus enabling a $3 \rightarrow 4$ transition.

The transition energy dealt with in this paper is given by the relation :

$$E = \frac{E_{2 \rightarrow 4} + E_{3 \rightarrow 4}}{2}.$$

The analysis of the molecular orbitals involved in these two transitions shows that the molecular orbital noted with 3 contains a metal orbital weight of about 50% which corresponds to that we expected from the simple MO treatment. The fact is also confirmed by the results obtained in the same way for ferrocen. However, in this case there is a weak concordance with the experimental data, the transition energy calculated being of 4.87 eV in relation to the experimental one, of 2.75 eV. On the other hand, this transition energy, calculated less approximately by Ballhausen, is of 5.38 eV.

In the framework of our model, it is still very difficult to make appreciations about the position of the other bands of the electronic spectrum.

The next problem to approach concerns the relative reactivity of ferrocenylacetylene, dimers and trimers. In this connection, the charge distribution, the stabilisation energy as well as the free valence indices have been calculated.

In all the calculations, a good agreement between the stabilisation energy and the average values of free marginal valences for the monomers and the dimers, in both cases, the complete Hückel calculation (including the whole system) and our simplified model has been observed.

This concordance enabled us to extend the simplified model to the estimation of the same values for trimers. The results of these calculations are given in Table 2.

By comparing the values of the resonance energies with those of the stabilisation energies we have found that the dimer-1,4 is more stable than the dimer-1,3 and among the trimers the most stable is 1, 4, 6. It is more likely that the macromolecular structure should be based on the chains of the head-head type and far less on those of the head-tail type. This fact is in agreement with the hypothesis put forward by Santorovici [18], Simionescu and Sv. Dumitrescu [4], in connection with the polymerisation of fenylacetylene and its derivatives.

Table 2

Results Yielded by Hückel OM Calculations for Ferrocenylacetylene: Dimers and Trimers

System	Total energy	Resonance energy β	Stabilisation energy pertaining to the monomer β	Stabilisation energy pertaining to the dimer + monomer β	Average F marginal
Monomer	$7\alpha + 8.6519\beta$ $20\alpha + 31.1949^{*})\beta$	1.6519	—	—	0.6851 $^{*})$ 0.6323
Dimer-1,3	$14\alpha + 17.6869\beta$ $40\alpha + 62.7642^{*})\beta$	3.6869	0.3831 $^{*})$ 0.3744	—	0.7440 $^{*})$ 0.7000
Dimer-1,4	$14\alpha + 17.7773\beta$ $40\alpha + 62.9395^{*})\beta$	3.7773	0.4735 $^{*})$ 0.5467	—	0.4963 $^{*})$ 0.4820
Trimer-1,3,5	$21\alpha + 27.0244\beta$	6.0244	1.0647	0.6856 (1,3) $^{**})$ 0.5952 (1,4)	0.7777
Trimer-1,4,5	$21\alpha + 27.1789\beta$	6.1789	1.2232	0.8401 (1,3) 0.7497 (1,4)	0.7633
Trimer-1,4,6	$21\alpha + 27.2959\beta$	6.2959	1.3402	0.9571 (1,3) 0.8667 (1,4)	0.4967
Trimer-2,3,5	$21\alpha + 26.8826\beta$	5.8826	0.9263	0.5438 (1,3) 0.4534 (1,4)	0.7816

*) Complete Hückel calculation.

**) In regard to the dimer-1, 3; 1,4 respectively.

4. Conclusions

The application of the simple MO Hückel treatment to ferrocenylacetylene and its oligomers enables us to assert that the model we put forward calling for the utilisation of a reasonable set of parameters, may lead to the same theoretical conclusions as those pertaining to more advanced models.

This fact is also confirmed by the experimental observations that the electronic charge on the metal in ferrocene ranges between -0.69 eV [5] and $+0.68$ eV [10].

As for us, we have obtained on metal a positive charge of about 1. This is in accordance with the observations made by Armstrong and Carroll [16] and with the experimental data obtained by Weinstein and Kopelev [17].

Received, November 21, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Берлин А. А., Черкашин М. М., Чернишева И. Б., *Химия ацетилена*. Изд. „Наука“, М., 1968, 331, 337.
2. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Lixandru T., Dăringă M., Simionescu B., Văță M., *European Polymer Journal*, **8**, 719 (1972).
3. Симйонеску Кр., Думитреску Св., Ликсандру Т., Сахини В., Дэрлинг М., Вайнберг И., Симйонеску Б., Вьцэ М., *Высокомол. соед.*, **XVIA**, 1464 (1974).
4. Lixandru T., Dumitrescu Sv., Deneș F., Simionescu B., Văță M., *Rev. gén. Caoutchoucs Plast.*, **48**, 2, 193 (1971).
5. Simionescu Cr., Lixandru T., Mazilu I., Tătaru L., *Makromolekulare Chem.*, **147**, 69 (1971).
6. Simionescu Cr., Lixandru T., Negulescu I., Mazilu I., Tătaru L., *Makromolekulare Chem.*, **163**, 59—74 (1973).
7. Dahl J. P., Ballhausen C. J., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, **33**, 5, 1 (1961).
8. Scott D. R., Becker R. S., *J. Chem. Phys.*, **35**, 516 (1961).
9. Green M. L. H., *The Transition Elements*. Methuen & Co Ltd., London, 1968.
10. Шусторович Е. М., Дияткина М. Е., *ДАН СССР* **128**, 1234 (1959).
11. Ballhausen C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw Hill, New York, 1962, Ch. 9.
12. Ghirvu C. I., *St. cerc. chim.*, **15**, 11, 793 (1967).
13. Purell P., Singer J. A., *J. of Chem. a. Eng. Data*, **12**, 235 (1967).
14. Streitwieser A. Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. J. Wiley & Sons, Inc., New York-London, 1961, 1965, Ch. II and V.
15. Rosenblum M., Brown N., Popenmeier J., Applebaum M., *J. Organometal. Chem.*, **6**, 2, 173 (1966).
16. Armstrong A. T., Carroll D. G., McGlynn S. P., *J. Chem. Phys.*, **47**, 3, 1104 (1967).
17. Вайнштейн Е. Е., Копелев Ю. Ф., *Ж. структ. хим.*, **3**, 4, 448 (1962).
18. Санторович П. С., Сляпникова И. А., *Высокомол. соед.*, **3** (1961).

CONSIDERAȚII ASUPRA STRUCTURII ELECTRONICE A FEROCENILACETILENEI ȘI A OLIGOMERILOR SĂI

(Rezumat)

Se fac unele aprecieri asupra structurii electronice a feroценilacetilenei, dimerilor și trimerilor săi, folosind metoda MO Hückel.

Datorită numărului mare de electroni în sistem s-a putut considera întreg sistemul numai pentru monomer și dimeri. Concordanța datelor obținute pentru sistemele întregi cu cele obținute pentru modelul simplificat a permis folosirea acestuia pentru trimeri.

Valorile obținute pentru distribuțiile de sarcină, energiile de conjugare și stabilizare, indicii de valență liberă, atestă o probabilitate mai mare pentru încatenarea cap—cap în reacțiile de polimerizare.

În ceea ce privește spectrul electronic al feroценilacetilenei și dimerilor săi, se constată că banda de la lungimea de undă cea mai mare coincide cu cea de la feroцен, fapt ce permite atribuirea acestei benzi unei tranziții electronice între orbitalele metalului.

PHTALAZINIUM-YLURES

VII. ACTION DU BROMURE DE *p*. BROMO-PHÉNACYLE SUR LA PHTALAZINE

PAR

MARIA CAPROȘU, I. DRUȚĂ et MAGDA PETROVANU

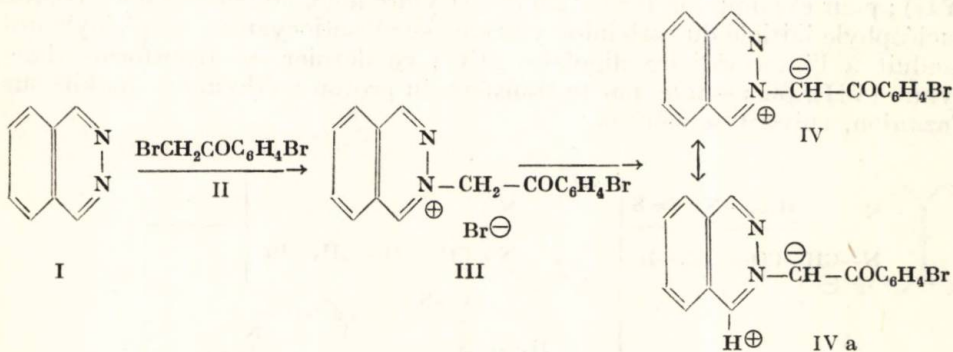
1. Introduction

Dans une série de travaux antérieurs [1]...[7] on a étudié l'action de quelques dérivés α -halogéno-carbonyliques sur les dérivés phtalaziniques dans le but de trouver des conditions favorables à l'obtention des phtalazinium-ylures isolables et stables.

Élargissant la gamme des composés α -halogéno-carbonyliques nous avons envisagé, dans le présent travail, d'étudier l'action du bromure de *p*.bromo-phénacyle sur la phtalazine.

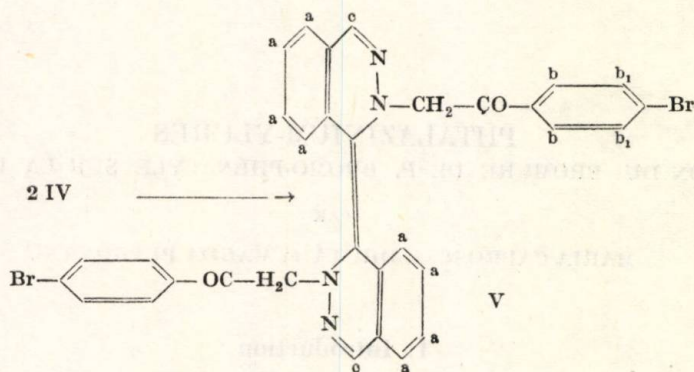
2. Résultats et discussions

Pour la synthèse du phtalazinium-*p*.bromo-phénacylure nous avons utilisé la méthode du sel [8]. Ainsi, dans la réaction entre la phtalazine (I) et le bromure de *p*.bromo-phénacyle (II) en milieu chloroformique on obtient le bromure de *p*.bromophénacyle-phtalazinium (III)



Le sel de cycloimmonium (III) conduit, en milieu alcalin aqueux, au phtalazinium-*p*.bromophénacylure (IV) coloré en orange qui se transforme peu à peu, dans un interval de quelques heures, dans un produit jaune à point de fusion élevé (239°C).

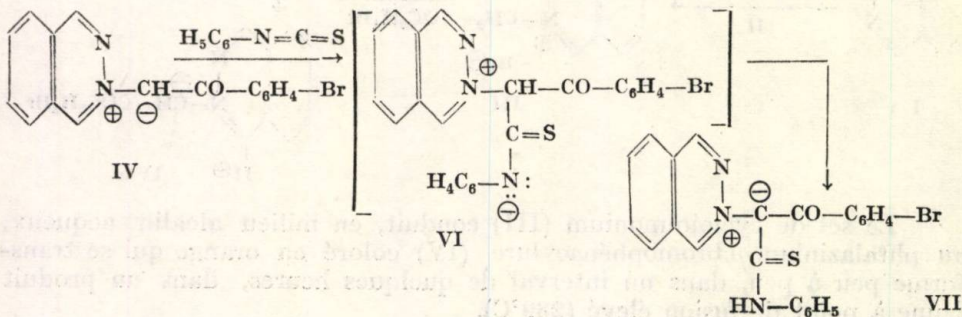
Les analyses chimiques et spectrales indiquent pour le produit d'inactivation du phthalazinium-*p*.bromophénacylure (IV) une structure de trans N, N'-bis-(3.*p*.bromophénacyle)-biphtalazinylidène-(1,1').



La formation du dimère à double liaison éthylénique a lieu, très probablement, par l'intermédiaire d'un carbène, comme dans le cas de l'inactivation du méthyl-phthalazinium phénacylure [4] et phthalazinium-dibenzoylméthylure [3].

L'instabilité de l'ylure (IV) peut être expliquée par la concentration accentuée de la charge anionique sur le carbon, due à l'effet exercé par l'atome de brome, tandis que la délocalisation de cette charge serait plus favorable à la stabilisation de la molécule.

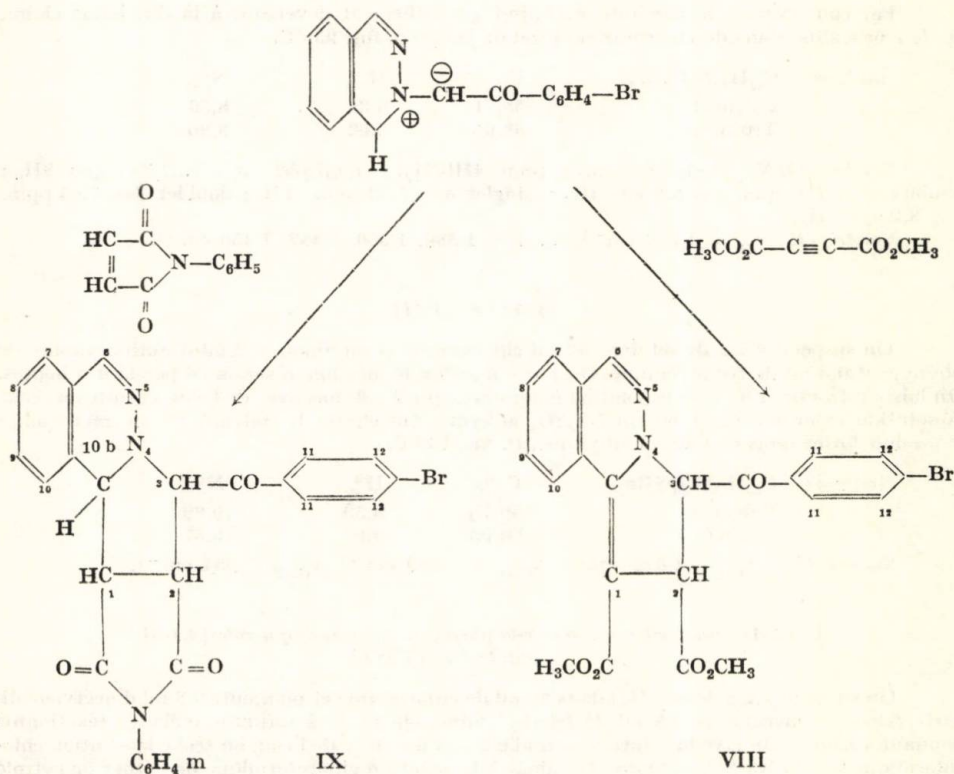
Le caractère fort nucléophile du carbanion ylurique se manifeste d'ailleurs aussi dans la manière dont se déroule la réaction entre l'ylure (IV) et les hétérocumulènes; ainsi, si l'on traite le phthalazinium-*p*.bromophénacylure *in situ* par l'isothiocyanate de phényle on obtient le nouvel ylure (VII); pour expliquer la formation de cet ylure nous admettons une attaque nucléophile initiale du carbanion ylurique sur l'isothiocyanate de phényle qui conduit à l'intermédiaire dipolaire (VI); ce dernier se transforme dans l'ylure (VII), plus stable, par le transfert du proton méthynique mobile sur l'azanion, suivant le schéma:



La structure du produit (VII) est confirmée par l'analyse chimique et le spectre IR.

Comme tous les cycloimmonium-ylures, le phthalazinium-*p*.bromophénacylure *in situ* admet, à côté d'une structure d'„octet” (IV), une structure de „sextet” (IV a) sans double liaison, capable, par conséquent, de participer à diverses réactions de cycloadditions 1.3. dipolaires.

Ainsi, l'ylure (IV—IV a) traité avec des réactants dipolarophiles tels que l'acétylènedicarboxylate de méthyle ou la *N*-phényl-maléineimide donne naissance aux produits de cycloadditions (VIII) et (IX).



Les structures des produits de cycloadditions (VIII) et (IX) sont confirmées par les analyses chimiques et spectrales.

3. Partie expérimentale

a) Bromure de *N*-*p*.bromo-phénacyl-phthalazinium (III)

On dissout 1,3 g (0,01 mol) de phthalazine dans 20 ml de chloroforme et on ajoute une solution de 2,78 g (0,01 mol) de bromure de *p*. bromophénacyle dans 20 ml chloroforme. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 3 heures. On ajoute à la solution de l'éther de pétrole jusqu'à précipitation complète du sel. Cristaux blancs à p. fus. 224°C.

Analyses : $C_{16}H_{12}N_2OBr_2$	C%	H%	N%
Calculé :	47,05	2,94	6,86
Trouvé :	47,30	2,92	6,62

Spectre IR : $\nu_{CO} = 1\,681\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1\,610, 1\,580, 1\,475\text{ cm}^{-1}$.

b) *N,N'*-Bis-(3-*p*.bromophénacyl)-bi-phthalazinylidène-(1,1') (V)

On ajoute une solution de 1,4 g (0,01 mol) de K_2CO_3 dans 15 ml d'eau à une solution contenant 4,08 g bromure de *p*. bromophénacyl-phthalazinium dans 30 ml d'eau. On agite le mélange réactionnel jusqu'à l'apparition d'un précipité orange. On filtre, on lave avec de l'eau et on laisse sécher.

Par conservation le précipité s'éclaircit graduellement devenant, à la fin, jaune claire. On le recristallise dans du chloroforme. Produit jaune, p. fus. 239°C.

Analyses : $C_{32}H_{22}N_4O_2Br_2$	C%	H%	N%
Calculé :	58,71	3,36	8,56
Trouvé :	58,96	3,62	8,96

Spectre RMN : singlet $\delta = 5,28\text{ ppm}$ $4H(CH_2)$; multiplet $\delta = 7...7,28\text{ ppm}$ $8H_a$; doublet $\delta = 7,4\text{ ppm}$, $j = 8,2\text{ cps}$ $4H_b$; singlet $\delta = 7,49\text{ ppm}$ $2H_c$; doublet $\delta = 7,85\text{ ppm}$, $j = 8,2\text{ cps}$ $4H_{b1}$.

Spectre IR : $\nu_{CO} = 1\,683\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1\,580, 1\,560, 1\,482, 1\,450\text{ cm}^{-1}$.

c) *Ylure* (VII)

On suspend 0,7 g de sel dans 40 ml chloroforme et on ajoute 0,2 ml d'isothiocyanate de phényle et 0,3 ml de triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 heures. On laisse refroidir et on lave la solution chloroformique 2...3 fois avec de l'eau, ensuite on sèche la solution chloroformique sur du Na_2SO_4 anhydre. On chasse le solvant et on recristallise le produit formé dans de l'alcool éthylique. P. fus. 189°C.

Analyse : $C_{23}H_{16}N_3OSBr$	C %	H%	N%
Calculé :	59,76	3,59	9,09
Trouvé :	60,05	3,92	9,57

Spectre IR : $\nu_{CO} = 1\,645\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1\,590\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=S} = 904\text{ cm}^{-1}$.

d) 1,2-Dicarbométhoxy-3-*p*.bromo-phénacyl-2,3-dihydropyrrolo-[2,1-*a*] - phthalazine (VIII)

On suspend 2,2 g de sel (III) dans 30 ml de chloroforme et on ajoute 0,8 ml d'acétylènedi-carboxylate de méthyle et 0,8 ml de triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 heures. On lave la solution refroidie 2...3 fois avec de l'eau, on sèche la solution chloroformique sur du Na_2SO_4 anhydre. On ajout à la solution chloroformique de l'éther de pétrole jusqu'à précipitation complète du produit VIII; on recristallise dans du benzène. P. fus. 134°C.

Analyse : $C_{21}H_{17}N_2O_3Br$	C%	H%	N%
Calculé :	55,14	3,71	6,12
Trouvé :	55,52	3,71	6,76

Spectre RMN : $\delta = 3,5\text{ ppm}$ $3H(CH_3)$; $\delta = 3,85\text{ ppm}$ $3H(CH_3)$ doublet $\delta = 4,45\text{ ppm}$ $1H_2$, $J_{2,3} = 12,6\text{ Hz}$; doublet $\delta = 5,23\text{ ppm}$ $1H_3$, $J_{3,2} = 12,6\text{ Hz}$; multiplet $\delta = 7,12...7,5\text{ ppm}$ $5H(H_{6-10})$; doublet $\delta = 7,62\text{ ppm}$ $2H_{11}$, $\delta = 8,5\text{ Hz}$; doublet $\delta = 7,8\text{ ppm}$ $2H_{12}$, $J = 8,5\text{ Hz}$.

Spectre IR : ν_{CO} estérique = $1\,740\text{ cm}^{-1}$; ν_{CO} estérique α, β -insaturé = $1\,710\text{ cm}^{-1}$; ν_{CO} cétonique = $1\,685\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1\,615, 1\,586, 1\,536, 1\,480\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C-O-C} = 1\,234, 1\,202, 175, 11\,180\text{ cm}^{-1}$.

e) *N*-phényl-imide de l'acide-3.*p*.bromo-phénacyl-10⁻bH-pyrrolino[2,1a]-phtalazine-1,2-dicarboxylique (IX)

On dissout 0,7 g de bromure de *p*.bromo-phénacyl-phtalazinium dans 20 ml chloroforme, on ajoute 0,3 g *N*-phényl-maléineimide in 10 ml chloroforme et 0,3 ml triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 ... 5 heures. On lave 2...3 fois la solution refroidie avec de l'eau et on sèche la solution chloroformique sur du Na₂SO₄ anh. Il se sépare dans le filtrat un produit blanc cristallin que l'on purifie dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. P. fus. 241°C.

Analyse :	C ₂₆ H ₁₈ N ₃ O ₃ Br	C%	H%	N%
Calculé :		62,40	3,60	8,40
Trouvé :		62,34	3,96	8,87

Spectre RMN : triplet $\delta = 3,54$ ppm H₂, $J = 8$ Hz ; doublet $\delta = 4,13$ ppm H₁, $j_{1,2} = 8$ Hz ; doublet $\delta = 4,56$ ppm H₃, $J_{3,2} = 8$ Hz ; $\delta = 5,96$ ppm H_{10b} ; multiplet $\delta = 6,93...7,4$ ppm 10 H(6...10 et 5 Hm) : doublet $\delta = 7,57$ ppm 2H₁₁, $j = 8,6$ Hz ; doublet $\delta = 8,25$ ppm 2H₁₂, $j = 8,6$ Hz.

Spectre IR : $\nu_{\text{CO imide}} = 1770$ et 1717 cm⁻¹ ; $\nu_{\text{CO cétonique}} = 1688$ cm⁻¹ ; $\nu_{\text{C=C}} = 1580, 1560, 1495, 1450$ cm⁻¹.

Reçue le 30 juin 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique
et Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Sauciuc A., Gabe I., Zugrăvescu I., Rev. Roum. Chim., **14**, 1153 (1969).
2. Petrovanu M., Sauciuc A., Zugrăvescu I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza“, XVI, s. I b, 65 (1970).
3. Sauciuc A., Druță I., Petrovanu M., Rev. Roum. Chim., **16**, 1789 (1971).
4. Caproșu M., Petrovanu M., Druță I., Zugrăvescu I., Bull. Soc. Chim. France, **5**, 1834 (1971).
5. Zugrăvescu I., Petrovanu M., Caproșu M., Druță I., Rev. Roum. Chim., **17**, 397 (1972).
6. Petrovanu M., Caproșu M., Zugrăvescu I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza“, XX, s. I b, 183 (1974).
7. Caproșu M., Petrovanu M., Zugrăvescu I., Bul. Inst. polit. Iași, XXI(XXV), 3-4, s. II, 61 (1975).
8. Kröhnke F., Zecher W., Chem. Ber., **95**, 1128 (1962).

FTALAZINIU-ILIDE

VII. Acțiunea bromurei de *p*.brom-fenacil asupra ftalazinei

(Rezumat)

Continuând cercetările în direcția obținerii de diaziniu-ilide stabile carbon—azot s-au studiat condițiile de obținere și reactivitatea ilidei (IV). Această ilidă conduce, cu izotiocianatul de fenil, la o nouă ilidă (VII) iar prin cicloadiție 3 + 2 dipolară cu acetilendicarboxilatul de metil și *N*-fenil-melein-imidă conduce la ciclo-adiucții (IX) și (VIII).

Prin inactivare ilida (IV) conduce la dimerul (V) cu dublă legătură.

CONTRIBUTIONS THE TO MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBERS

BY

DOREL FELDMAN, MARIA CIUGUREANU, GH. RUSU and MARTHA CIUBOTARIU

1. Introduction

In order to extend the scale of synthetic fibers utilization, numerous investigations were done regarding their modification. There were improved some of dyeing and textile properties, the fibers contraction, pilling and others. The modified fibers can be also used in paper manufacture [1].

In the present paper we have studied some chemical reactions on acrylic fibers and have established some correlations between structural transformations and physical properties. In this way polyacrylonitrile fiber (PAN) (terpolymere-acrylonitrile : vinyl acetate : α methylstyrene) have been used.

This paper presents some results regarding the modification of polyacrylonitrile fibers by alkaline hydrolysis and thermic treatments, or only by application of the last ones.

Further we followed the manner in which the physico-chemical transformations at microstructural level have influenced the hygroscopicity and electrical properties of PAN.

The structural modifications were established by elementary analysis and infrared (IR) spectroscopy.

2. Results and Discussions

2.1. Alkaline Hydrolysis and Thermal Treatment

The alkaline hydrolysis of PAN in heterogenous medium was carried out according to [2], [3].

Various concentrations of aqueous solutions were used at the flot ratio 1 : 50.

The elementary analysis of hydrolysed polyacrylonitrile fibers with aqueous solutions of 24% natrium hydroxide (Fig. 1) shows that, while the hydrolysis time increases the nitrogen content decreases from 24.64% to 20.6% and respectively, to 19.6% for 0.5 and 2 hours.

The modification of the nitrogen content can be explained by the hydrolysis of $-\text{CN}$ groups to the $-\text{COOH}$ ones. The slight decrease of the carbon content from 68.12% to 62.30% after two hours of hydrolysis might

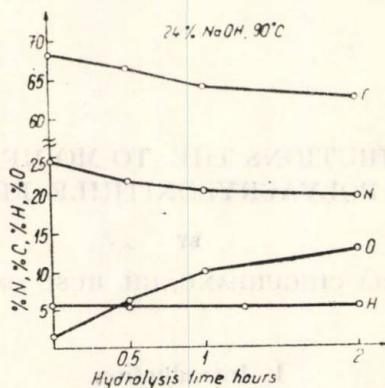


Fig. 1. — The elementary analysis of hydrolysed PAN fibers with aqueous solutions of 24% sodium hydroxide, during 0.5, 1 and 2 hours, at 90°C.

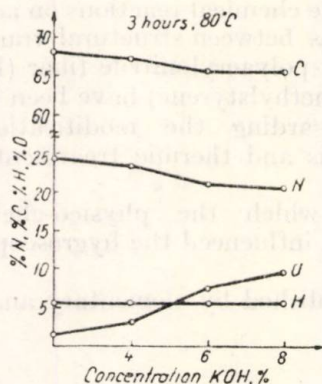


Fig. 2. — The elementary analysis of hydrolysed PAN fibers with aqueous solutions of potassium hydroxide of 4, 6 and 8%, during 3 hours, at 80°C.

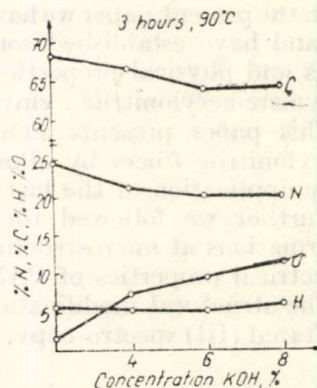


Fig. 3. — The elementary analysis of hydrolysed PAN fibers with aqueous solutions of potassium hydroxide of 4, 6 and 8%, during 3 hours, at 90°C.

be due to the transformation of the $-\text{OCOCH}_3$ groups in $-\text{OH}$ groups. The strong increase of the oxygen amount from 1.59% in the starting fiber, to 12.63% after two hours of hydrolysis is due probably to the $-\text{COOH}$ groups appearance.

The obtained modifications by treatment with aqueous solution of potassium hydroxide of 4, 6 and 8%, during 3 hours at 80°C and 90°C temperature are presented in Figs. 2 and 3.

The IR spectra (Fig. 4) both, in the case of the higher concentrations of alkalis (curve 2) and in the smaller (curves 3 and 4) ones, prove the previous data. They exhibit characteristic bands of carboxylic ($1\,720\text{ cm}^{-1}$, amidic ($1\,675\text{ cm}^{-1}$) and nitril ($2\,240\text{ cm}^{-1}$).

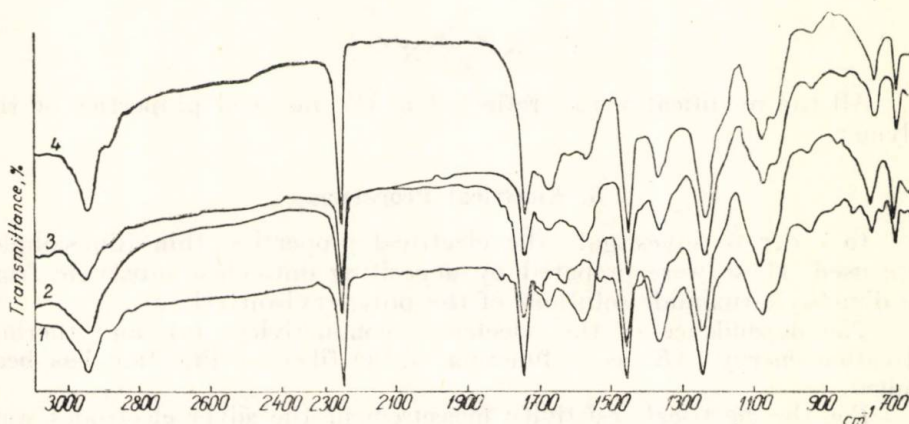


Fig. 4. — The IR spectra of the initial fiber (curve 1) and of the hydrolysed PAN with higher concentrations of alkalis (curve 2) and in the smaller ones (curves 3 and 4).

Following the behaviour of the modified fibers in the above mentioned conditions in regard with the specific solvent (dymethylformamide) one observes a decrease of their solubility, probably due to the crosslinking reactions.

The chemical transformations of the fibers leading to the modification of the hygroscopicity (determined with NO_3NH_4) are presented in Fig. 5 [5].

It is obvious that, together with hydrolysis time, in the case of 24% sodium hydroxide, the hygroscopicity increases from 0.43 % (initial fiber) to 0.95 % (Fig. 5, curve 1). In the case of hydrolysis with potassium hydroxide of different concentrations (3 hours at 90°C), the hygroscopicity increases with the hydroxide concentration (Fig. 5, curve 2). Such behaviour is a consequence of a lower orientation degree and of the appearance of hydrophilic—OH, —COOH or —CONH₂ functional groups.

Some investigations upon the thermal treated at 130°C and 160°C temperature, during 6 respectively 3 hours, PAN fibers were also carried out. One remarks that with increasing of the temperature, the fiber changes its colour to yellow and yellow-brown. This is due to the dehydrogenations in the main chain and both to the appearance of double bonds (up to 140°C) [6], cyclisations with formations of pyridine structures (after 140°C) [7].

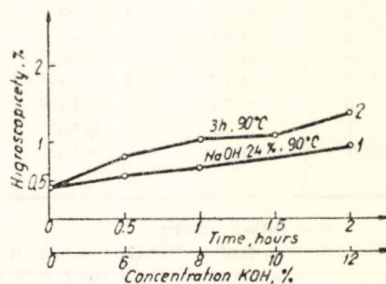
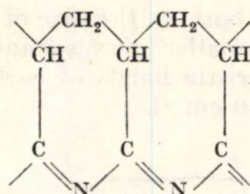


Fig. 5. — The variation of the hygroscopicity of the PAN fiber with the time of hydrolysis and with the hydroxide concentration.



All the modifications are reflected in the physical properties of the polymer.

3. Electrical Properties

In order to investigate the electrical properties, thin film samples were used. These were prepared by depositing onto glass substrate from the dimethylformamide solutions of the polyacrylonitrile.

The dependence of the electrical conductivity (σ) and thermal activation energy (ΔE) as a function of the fiber modification has been studied.

For the electrical resistivity measurement the silver electrodes were following the technique described in [9].

Table 1

Nr. crt.	d μm	$\sigma_{20^\circ\text{C}}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	ΔT $^\circ\text{K}$	T_s $^\circ\text{K}$	σ_1 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	ΔE eV
1	0.53	7.5×10^{-7}	300 ... 360	—	—	2.15
2	0.63	4.0×10^{-8}	300 ... 430	365	2.9×10^{-11}	2.05
3	0.82	5.8×10^{-7}	300 ... 390	360	5.5×10^{-9}	1.15
4	0.54	2.5×10^{-7}	300 ... 420	360	4.0×10^{-9}	1.70
5	0.44	1.8×10^{-7}	300 ... 415	355	4.2×10^{-9}	1.10
6	0.76	8.3×10^{-8}	300 ... 405	360	7.1×10^{-10}	1.35
7	0.45	7.4×10^{-8}	300 ... 425	375	5.0×10^{-10}	1.60
8	0.65	8.7×10^{-9}	300 ... 410	370	2.7×10^{-11}	2.00

1 — initial fiber;

2 — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 24% NaOH during 1 hour at 90°C;

3 — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 24% NaOH during 2 hours at 90°C;

4 — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 8% KOH during 3 hours at 90°C;

5 — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 4% KOH during 3 hours at 90°C;

6 — hydrolysed PAN fiber with aqueous solutions of 8% KOH during 4 hours at 80°C;

7 — thermal treated PAN fiber during 6 hours at 160°C;

8 — thermal treated PAN fiber during 3 hours at 130°C;

d — the film thickness, [μm];

$\sigma_{20^\circ\text{C}}$ — the electrical conductivity at room temperature;

ΔT — the temperature range in which was studied the electrical conductivity;

T_s — the temperature from which the sample presents the intrinsic conductivity;

δ_1 — the electrical conductivity at room temperature extrapolated from the dependence $\ln \sigma = f(1/T)$ in the intrinsic domain.

ΔE — the thermal activation energy of the electrical conductivity.

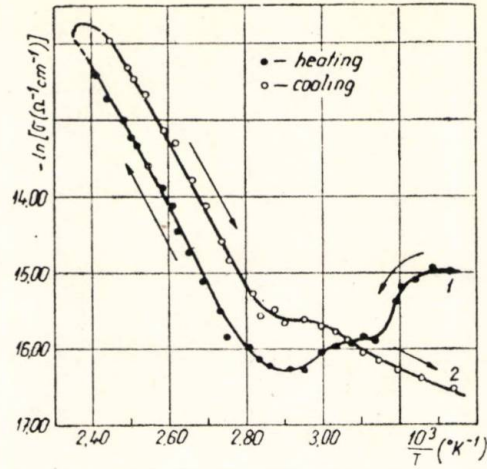


Fig. 6. — The electrical conductivity (σ) as a function of the temperature T , during heat treatment.

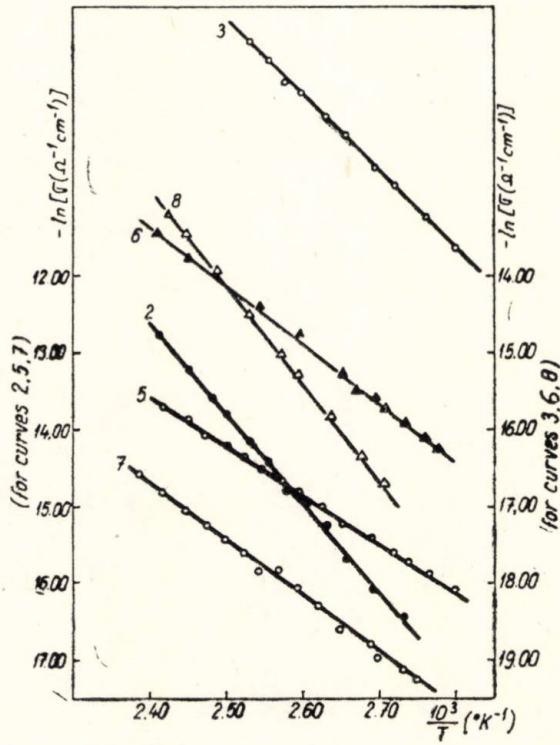


Fig. 7. — The temperature dependence of the electrical conductivity in the intrinsic domain ($T > T_s$).

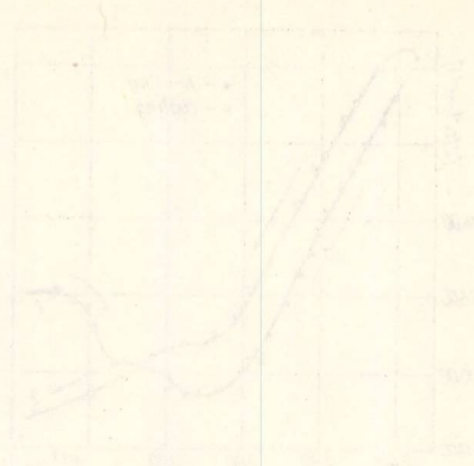


Fig. 1. The dependence of the logarithm of the rate constant, $\lg k$, on the reciprocal of the absolute temperature, $1/T$, during the polymerization.

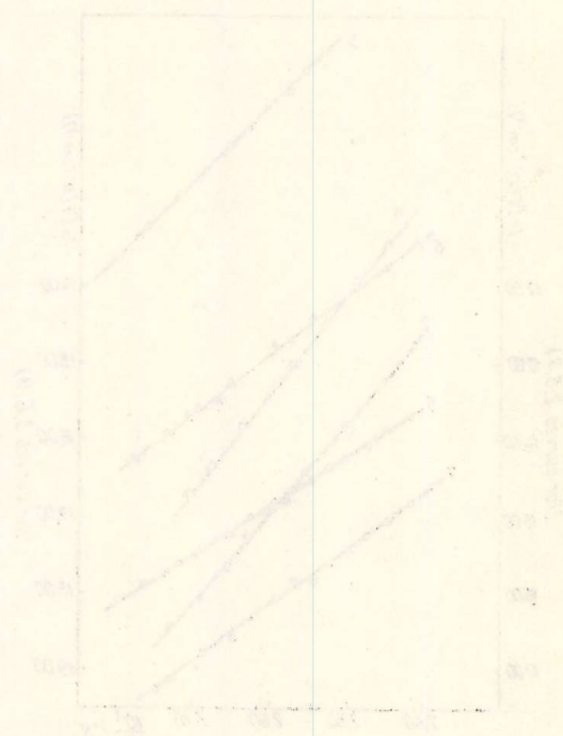


Fig. 2. The dependence of the logarithm of the rate constant, $\lg k$, on the reciprocal of the absolute temperature, $1/T$, during the polymerization of styrene, $[I] = 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02$.

The film temperature has been determined by an iron — constantan thermocouple. In all performed experiments, the temperature rate was $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

The metallographic investigation showed that the films prepared from initial fiber and its modified samples have a granular structure. The increase of the film thickness causes an increase of the granule size and a decrease of the electrical resistivity. The similar results were reported for many other semiconducting compounds in thin films [10] ... [13].

In order to get informations about the stability of the film structure, all investigated samples were heated over the temperature ranges, ΔT , showed in the Table 1.

The electrical conductivity σ as a function of the temperature T during heat-treatment has been investigated.

For polyacrylonitrile modified by hydrolysis with KOH 8% (3 hours at 90°C), this dependence is given in Fig. 6. It is possible to see (curve 1) that the electrical conductivity decreases at the beginning with increasing of temperature, probably due to the elimination of the absorbed gases in the film.

It is known that, these factors strongly influence the electrical conductivity of the organic semiconducting compounds in thin films [10] ... [16].

For greater temperatures a linear dependence of $\ln \sigma$ vs. $1/T$ has been obtained.

At cooling (Fig. 6, curve 2), the curve has a typical slope for semiconductors. At lower temperatures the electrical conductivity of the sample shows impurity conduction. Starting with T_s temperature, the dependence of the electrical conductivity (σ) as a function of the absolute temperature (T) obeys the usual exponential law:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2KT}\right),$$

where: σ_0 is a characteristic constant which depends on the semiconducting material, K — Boltzmann constant, ΔE — thermal activation energy of the electrical conduction.

For the temperatures $T > T_s$ the curves $\ln \sigma = f(1/T)$ have similar slopes during heat-treatment. One may suppose that within this domain the samples are characterized by an intrinsic conduction.

The analysis of the experimental data reveals that the heat treatment causes a modification of the film structure.

The experiments also show that from two to three subsequent heatings and coolings in the temperature ranges ΔT (Table 1) can be obtained films with structure and a reversible change of the electrical conductivity as a function of the temperature.

For thermal treated samples, the temperature dependence of the electrical conductivity in the intrinsic domain ($T > T_s$) is given in Fig. 7. Notation in these figure follows the samples presented in the Table 1 together with their values of the characteristic temperature T_s . In this table are also given the values of the thermal activation energy ΔE for all

investigated compounds. These ranged from 1.10 to 2.10 eV and strongly depend on the thermal and chemical modifications of the fibers.

From ΔE data we conclude that in the case of the modified fiber by alkaline hydrolysis, the thermal activation energy lowers while both, the hydroxide concentration and its time of action increase.

We suppose that in this case the sample is characterised by a high number of conjugated double bonds in the macromolecular chain.

The presented experimental results are in good agreement with theoretical considerations concerning the electrical conduction of the organic semiconductors [17].

Received, October 25, 1975

Macromolecular Chemistry
Institute „P. Poni“,
Jassy

REFERENCES

1. Гутман Б. Б., Янченко Л. Н., Гуревич, *Бумага из синтетических волокон*. Изд. Лесная Промышленность, М., 1971.
2. Gugliemelli L. A., Weaver H. O., Rist C. E., *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 2007 (1969).
3. Bennet C., Kuniak L., *Cellulose Chem. Technol.*, **7**, 593 (1973).
4. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în Chimia Organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966.
5. Mayer V., Ender W., Wurz M., *Melliand Textilber.*, **47**, 653–677 (1966).
6. Decorte A., *Textiles chimiques.*, **21**, 4, 4 (1971).
7. Асқоров М. А., Банк А. С., *Химическая стабилизация полимеров*. Изд. ФАН Узбекской ССР, Ташкент, 1974.
8. Мадорский С., *Термическая разложение органических полимеров*. Изд. Мир, М., 1967.
9. Русу Г. И., Дисс. Ленинград, 1967.
10. Okamoto Y., Brenner W., *Organic Semiconductors*. Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1964.
11. Gutman F., Lyons L. E., *Organic Semiconductors*. John Wiley, New-York, 1967.
12. Слудная В. В., *Тонкие пленки в технике*. ГЭИ, М., 1962.
13. Rusu Gh. I., *Phys. Status Solidi*, **2**, 4, 795 (1971).
14. * * * *Органические полупроводники*. Изд. АН СССР, М., 1967.
15. Rusu Gh. I., Oleinek H., Zugrăvescu I., *Makromol. Chem.*, **175** (1974).
16. Rusu Gh. I., Șunel V., Budeanu C. H., *An. șt. Univ. „Al. I. Cuza” Iași, s. Ib*, **XX**, 2, 189 (1974).
17. Smith P., *Semiconductors*. Cambridge at Univ. Press, 1962.

CONTRIBUȚII LA MODIFICAREA FIBRELOR POLIACRILONITRILICE

(Rezumat)

S-a studiat modificarea fibrei PAN prin hidroliză alcalină și tratament termic. S-a urmărit influența transformărilor microstructurale asupra higroscopicității și proprietăților electrice.

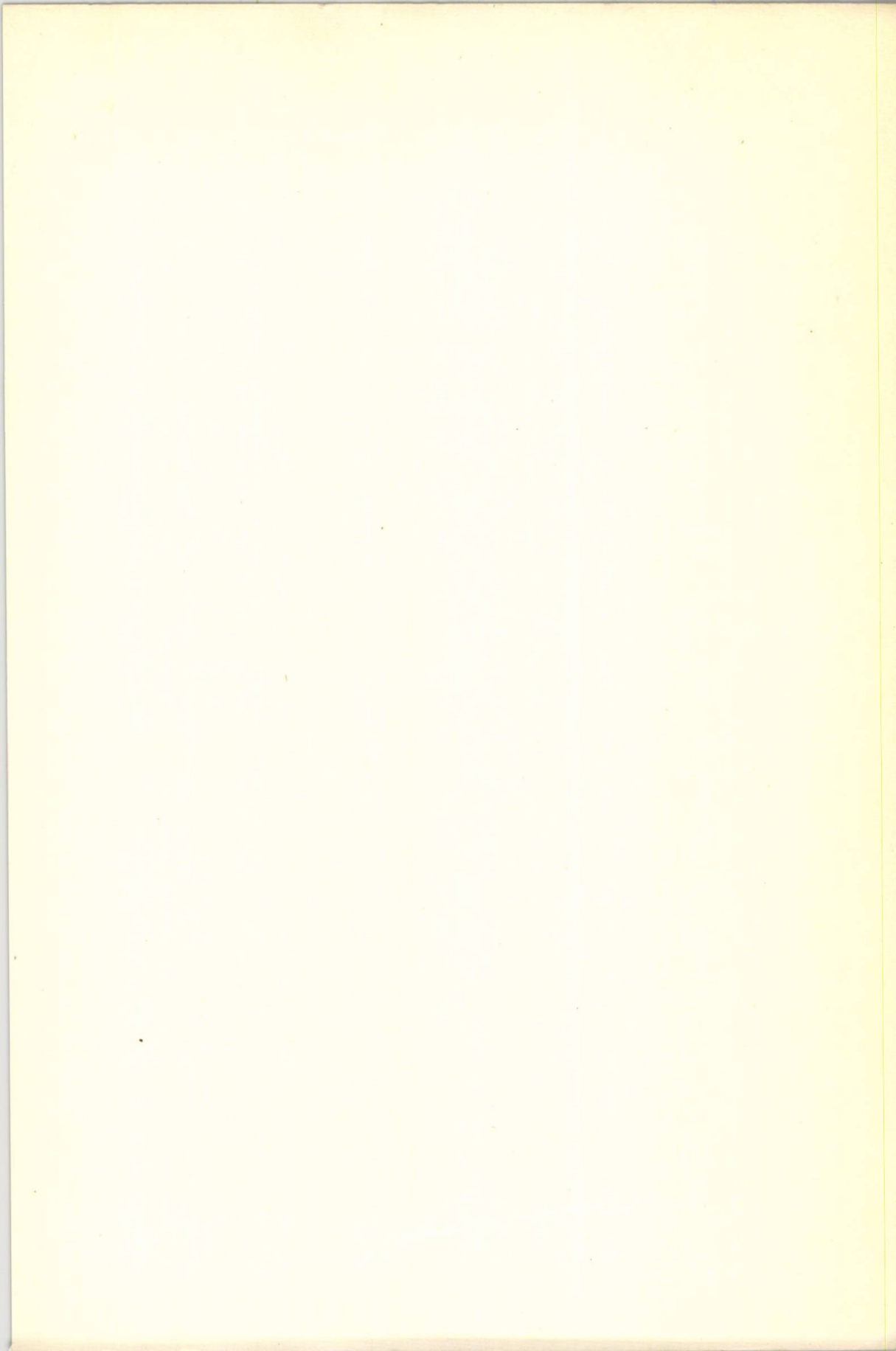
Se constată că odată cu creșterea concentrației de hidroxid și a timpului de hidroliză, conductivitatea electrică (σ) crește.

Coli de tipar 5,25



Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică
Iași, str. Vasile Alecsandri nr. 6,
sub. cd. nr. 438

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA



1978 MAJ 5

40822

F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 3—4

SECȚIA II CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

1977



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI

Tomul XXIII (XXVII)

Fasc. 3—4

SECȚIA II CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

1977

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MĂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
ECATERINA IRIMIA (tehnoredactor)

Secția II

CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

S U M A R

	Pag.
D. P. LAZĂR, Cinetica radicalilor metil captați pe sticlă poroasă Vycor (III) (engl., rez. rom.)	7
R. P. VARMA și P. BAHADUR (India), Studii referitoare la tensiunea superficială a săpunurilor de calciu în soluții apoase de metanol (engl., rez. rom.)	11
I. HÎNCU, M. MACOVEANU și V. MAZILU, Contribuții la determinarea ariei de deplasare a unui poluant atmosferic (I), (rom., rez. franc.)	15
C. IOAN și M. GRINDEA, Studiul polarografic al complexării colorantului Eriocrom violet B (C.I. 15 670) în prezența cromului (III) din amestec apă-alcool (rom., rez. franc.)	21
ȘT. UNGUREANU și I. CURIEVICI, Exploatarea economică optimală a unei instalații de evaporare cu trei etaje (engl., rez. rom.)	29
I. ENESCU și P. ANDRIEȘ, Calculul termotehnic al unui cuptor rotativ, folosind ca materie primă carbonatul de calciu precipitat, deșeu din industria sodei (rom., rez. franc.)	39
MAI VAN TRI (R. S. Vietnam), M. PETROVANU și I. DRUȚĂ, Piridaziniilide (VIII) (franc., rez. rom.)	45
DO NHAT VAN (R. S. Vietnam), E. RUCINSCHI, I. DRUȚĂ și I. ZUGRĂVESCU, Cercetări asupra benzo(f)chinoleinium-ilidelor (I) (franc., rez. rom.)	51
GH. LUPUȘOR și V. GORDUZA, Coloranți azoici obținuți prin diazotarea N(2,4-dinitro-fenil)-o-dianisidinei și cuplarea cu diferite componente de cuplare (rom., rez. engl.)	59
GH. BOTEZ, M. GRIGORAȘ, S. IONESCU și M. JALUBA, Peniciline de semi-sinteză cu resturi morfolino-sulfonil în nucleul fenoxil al moleculei (franc., rez. rom.)	65
I. COCĂRLĂ și C. I. GHIRVU, Spectrele electronice ale unor derivați monosubstituiți ai fenantrenului (engl., rez. rom.)	69
AL. CAȘCAVAL și I. ZUGRĂVESCU, Săruri de sulfoniu (III) (germ., rez. rom.)	75
RECENZII	79

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

C O N T E N T S

	Pp.
D. P. LAZĂR, Methyl Radicals Kinetics Trapped on Porous Vycor Glass (III) (English, Romanian summary)	7
R. P. VARMA and P. BAHADUR (India), Studies on Surface Tension of Calcium Soaps in Aqueous Methanol (English, Romanian summary)	11
I. HÎNCU, M. MACOVEANU et V. MAZILU, Contributions à la détermination de l'aire du déplacement d'un polluant atmosphérique (I) (Romanian, French summary)	15
C. IOAN et M. GRINDEA, Étude polarographique de la formation du complexe du colorant Eriochrome violett B (C.I.15 670) en présence du chrome (III) dans le mélange eau—éthanol (Romanian, French summary)	21
ȘT. UNGUREANU and I. CURIEVICI, The Optimal Economical Operation of a Triple-effect Evaporator System (English, Romanian summary)	29
I. ENESCU et P. ANDRIEȘ, Calcul thermotechnique d'un four rotatif utilisant comme matière première le carbonate de calcium précipité, déchet de l'industrie de la soude (Romanian, French summary)	39
MAI VAN TRI (R. S. Vietnam), M. PETROVANU et I. DRUȚĂ, Pyridazinium-ylures (VIII) (French, Romanian summary)	45
DO NHAT VAN (R. S. Vietnam), E. RUCINSCHI, I. DRUȚĂ, et I. ZUGRĂVESCU, Recherches sur les benzo(f)quinoléinium-ylures (I) (French, Romanian summary)	51
GH. LUPUȘOR and V. GORDUZA, Azo Dyes obtained by Diazotization of N(2,4-Dinitrophenyl)-o-Dianisidine and Coupling with different Coupling Components (Romanian, English summary)	59
GH. BOTEZ, M. GRIGORAȘ, S. IONESCU et M. JALUBA, Pénicillines de semisynthèse à restes morfolyno-sulfonyl dans le noyau phénoxyl de la molécule (French, Romanian summary)	65
I. COCĂRLĂ and C. I. GHIRVU, On the Electronic Spectre of some Mono-substituted Phenantrene Derivatives (English, Roumanian summary)	69
AL. CAȘCAVAL und I. ZUGRĂVESCU, Sulfoniumverbindungen (III) (German, Romanian summary)	75
BOOK REVIEWS	79

Секция II

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Д. П. ЛАЗЭР, Кинетика метилого радикалы замороженные на Викор пористые стекло (III) (англ., рез. рум.)	7
Р. П. ВАРМА и Р. БАХАДУР (Индия), Исследование поверхностного напряжения кальциевого мыла в метанолно—водяном растворе (англ., рез. рум.)	11
И. ХЫНКУ, М. МАКОВЯНУ и В. МАЗИЛУ, Определения площади передвижения атмосферического загрязнителя (I), (рум., рез. франц.)	15
К. ИОАН и М. ГРИНДЯ, Полярографическое изучение образования красителя Ериокром-виолетт В (С.І. 15 670) в присутствии хрома (III) в смеси вода—этанол (рум., рез. франц.)	21
ШТ. УНГУРЯНУ и И. КУРЬЕВИЧ, Оптимальная экономическая эксплуатации 3-ступенчатой выпарной установки (англ., рез. рум.)	29
И. ЭНЕСКУ и П. АНДРИЕШ, Теплотехнический расчет вращающейся печи, которая использует как сыре осадочный карбонат кальция, являющийся отходом при фабрикации 'сода (рум., рез. франц.)	39
МАЙ ВАН ЧИ (С. Р. Вьетнам), М. ПЕТРОВАНУ и И. ДРУЦЭ, Пиридазиниевые илиды (VIII), (франц., рез. рум.)	45
ДО НХАТ ВАН (С. Р. Вьетнам), Е. РУЧИНСКИЙ, И. ДРУЦЭ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Исследования в области бензо(f)хинолеиниевых-илидов (I) (франц., рез. рум.)	51
Г. ЛУПУШОР и В. ГОРДУЗА, Азойные красители синтезированные при диазотировании N(2,4-динитро-фениль)-о-дианисидина и куплирование с разными компонентами (рум., рез. англ.)	59
Г. БОТЕЗ, М. ГРИГОРАШ, С. ИОНЕСКУ и М. ЖАЛУБА, Полусинтетические пеницилины с морфолино-сульфонил-группами, внедренными в фенокисильное ядро молекулы (франц., рез. рум.)	65
И. КОКЫРЛЭ и К. И. ГИРВУ, Электронные спектры некоторых производных фенантрена (англ., рез. рум.)	69
И. КАШКАВАЛ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Сульфониевые соединения (III) (нем., рез. рум.)	75
РЕЦЕНЗИИ	79

METHYL RADICALS KINETICS TRAPPED ON POROUS VYCOR GLASS

III. ISOTHERMAL DECAY

BY

D. P. LAZĂR

1. Introduction

The initial amount of trapped methyl radicals, produced following an experimental procedure previously described [1], [2], namely by a 15 min ultraviolet light irradiation of methyl iodide adsorbed at room temperature into the fine pores of a VYCOR glass rod (Corning Glass no. 7 930), was about 5 to 6×10^{17} CH_3 radicals/ m^2 .

This radical population was large enough to enter into details of methyl radicals both physical and chemical compartments during the sample warm up from liquid nitrogen to room temperature.

The main question, at that point, is referring to the consumption mode of trapped methyl radicals forming a monolayer on the „inert“ surface of the VYCOR glass support, but a satisfactory response was not yet settled.

However, some useful informations about this problem can be found [3]...[8] but, generally they refer to the decay of methyl radicals trapped into organic supports like pure methanol, methanol—water or methyl iodide matrices.

There seems to be that irrespective of used matrices nature, at liquid nitrogen temperature methyl radicals decay by a first or approximately first order mechanism.

As it was pointed out into a previous paper [9], in the case of methyl radicals trapped on an inert surface a planar configuration has been postulated. At liquid nitrogen temperature methyl radicals are planar and undergo rotation about the axis perpendicular on the surface or, it is even believed that at this very low temperature radicals do not move at all. According to some reports, the methyl radicals could have more freedom to move either on the VYCOR surface or into the VYCOR pores.

However, at very low temperatures, methyl radicals are localized on VYCOR surface at specific trapping sites, having their π orbitals directed toward these sites. Since the trapping energies (T.E.) are quite different from one trapping site to another [2], [13] an asymmetry of the CH_3

E.P.R. spectrum results. The superposition of all E.P.R. spectra originating from methyl radicals trapped on these three different kinds of specific sites leads to an asymmetric spectrum [9], [12], [13].

2. Experimental

VYCOR rods were prepared following a procedure previously described [1]. A 15 min U.V. photolysis was practiced and a spin density of about 5 to 6×10^{17} radicals/m² was achieved, which is about 10 percent of a monolayer. Samples have been kept for several hours at liquid nitrogen temperature and spin density has been explored every hour. A slightly diminution of the methyl radicals concentration has been ascertained at that temperature (Table 1), what proved a weak reactivity of these radicals at that temperature.

Other working details are given in earlier papers [1], [2].

Table 1

Methyl Radicals Stability at Liquid Nitrogen Temperature

Time for thermal equilibrium min	E. P. R. signal intensity, C_0 a.u.	Initial methyl radicals concentration, C_0 a.u.	$C_0 - C_t$ a.u.	$k_0 \times 10^{-2} = \frac{C_0 - C_t}{t}$ a.u. $\times$ min ⁻¹
0	387.50	387.50	—	—
60	385.00	—	2.50	4.17
120	382.60	—	4.90	4.08
180	380.00	—	7.50	4.17
240	378.00	—	9.50	3.96
300	378.00	—	—	—
360	378.00	—	—	—

Average $k_0 = 4.09 \times 10^{-2}$ a. u. $\times$ min⁻¹

3. Discussion

Kinetically, the methyl radicals decay at liquid nitrogen temperature is a zero order process ($k_0 = 3.96 \dots 4.17 \times 10^{-2}$ a.u. min⁻¹) and, to all appearances, the rate determining step is basically physical. That poor reactivity of methyl radicals at low temperature can be explained if the geometrical configuration, moving possibilities, energy excess and radical density are fully considered.

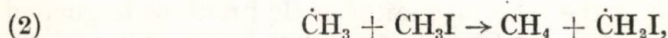
Several possibilities can be assumed in order to explain for methyl radicals decay:

1. Radical-atom type recombination of former molecule partners,



for which $E_a = 0$ Kcal. mol⁻¹ and spatially they are located in the same cell.

2. Methyl radicals can decay also through a H abstraction process,



methyl radicals, as „hot radicals“ can easily abstract a H atom from a neighbour unphotolysed methyl iodide molecule but, at very low temperatures this process is energetically quite improbable ($E_a = 102$ Kcal. mol⁻¹). Although this reaction is very likely, methyl radicals being closely surrounded by unphotolysed methyl iodide molecules.

3. Methyl radicals can undergo geminate recombination to produce ethane,



this being an energetically tempting assumption ($E_a = 0$ Kcal. mol⁻¹), but geometrical grounds, in connection with the distances between methyl radicals particularly at lower spin densities, put severe restrictions because it is not likely that two trapped methyl radicals to get into direct contact, except if they are accidentally very closed each other.

It seems that the rate determining step in the methyl radicals decay-ing process is physical, basically consisting of an alteration of planar configuration to an another geometrical arrangement more favourable to the recombination or H abstraction processes (reactions (1) and (2)).

It was experimentally established that the methyl radicals came to a steady concentration following a four hours thermostatic keeping at -196°C. At that time, the initial amount of methyl radicals became smaller within 2...3 percent. Consequently, a suggestion is promoted, according to not all radicals on the whole posses a planar configuration from the first; about 2...3 percent out of initial radical concentration own a different geometry, probably due to the energy excess conferred by the UV light irradiation (32 Kcal. mol⁻¹ for „hot“ methyl radicals and 21.8 Kcal. mol⁻¹ for iodine atom).

The linearity of methyl radicals decay at -196°C proves that those methyl radicals reacting at that temperature, whether they result from the same specific trapping sites, or whether all radicals posses the same position towards their reaction partners.

4. Conclusions

Methyl radicals posses, at liquid nitrogen temperature, a weak reactivity which occurs for about four hours time.

Kinetically, this is a zero order mechanism and it can be mainly assigned to the former iodine molecule partners recombination (reaction (1)) and, to a lesser extent, to H abstraction (reaction (2)) or, finally, to ethane formation (reaction (3)).

The rate determining step is a physical process consisting of geometrical modification of the former planar configuration of methyl radicals under the influence of the energy excess originated by the UV light photolysis.

About 2...3 percent of the total amount of methyl radicals originated by the UV photolysis can, from the first, possess a nonplanar configuration, more favourable to one of the above indicated reactions (reactions (1)...(3)).

Received, Mai 12, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Lazăr D. P., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași, XX, 2, s. I C, 139 (1974).
2. Lazăr D. P., Bul. Inst. polit. Iași, XXII (XXVI), 3-4, s. II, 7-15 (1976).
3. Sullivan P. J., Koski W. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 384 (1963).
4. Skelly D. W., Hayes R. G., Hamill W. H., J. Chem. Phys., 43, 2795 (1965).
5. Turkevich J., Fujita Y., Science, 152, 1619 (1966).
6. Gesser H. D., Garbutt B., Cohen A., Science, 154, 381 (1967).
7. Milliken S. B., Johnsen R. H., J. Phys. Chem., 71, 2116 (1967).
8. Morgan C. U., J. Am. Chem. Soc., 91, 1599 (1968).
9. Lazăr D. P., Turkevich J., Rev. Roum. Chim., 18, 537 (1973).
10. Cole T., Pritchard H. O., Davidson N. R., Mc. Connell H. M., Mol. Phys., 1, 406 (1958).
11. Turkevich J., Fujita Y., Science, 152, 1619 (1966).
12. Garbutt G. B., Gesser H. D., J. Chem. Phys., 48, 4605 (1968).
13. Garbutt G. G., Gesser H. D., Can. J. Chem., 48, 2685 (1970).

CINETICA RADICALILOR METIL CAPTAȚI PE STICLĂ POROASĂ VYCOR

III. Disparația izotermală a radicalilor

(Rezumat)

Radicalii metil s-au obținut prin fotoliza UV la temperatura azotului lichid, a iodurii de metil captată în porii unei baghete de sticlă VYCOR. După obținerea unei anumite cantități de radicali, suficientă pentru efectuarea unui studiu cinetic de lungă durată, s-a urmărit scăderea concentrației radicalilor izotermal, la temperatura azotului lichid. S-a constatat că la această temperatură radicalii metil posedă o reactivitate foarte scăzută, care se manifestă pe parcursul citorva ore. Cinetic, procesul de consumare a radicalilor este de ordinul zero și poate fi atribuit, în principal, recombinației foștilor parteneri de moleculă (reacția (1)) și într-o mai mică măsură abstragerii de hidrogen sau formării de etan (reacția (2), respectiv (3)).

Treapta determinantă de viteză este un proces fizic constind din modificarea geometriei radicalilor planari sub influența excesului de energie conferit de procesul de fotoliză UV.

Circa 2...3% din cantitatea totală de radicali rezultați în urma procesului de fotoliză pot, inițial, să nu posedă o configurație planară.

STUDIES ON SURFACE TENSION OF CALCIUM SOAPS IN AQUEOUS METHANOL

BY

R. P. VARMA and P. BAHADUR

1. Introduction

In the previous communications [1], [2] the conductivity and viscosity measurements of calcium soap solutions in aqueous methanol have been used to determine the critical micelle concentration of the soaps. In the present work, the surface tension of calcium soaps in mixed solvents has been determined to study the micelle formation under different conditions and confirm the results obtained from previous measurements [1], [2].

2. Materials and Methods

The chemicals have been purified and the soaps solutions prepared by the methods described in the previous communication [1]. The surface tension and density of the soap solutions have been determined by means of stalagmometer and pycnometer, respectively at $40^\circ \pm 0.05^\circ\text{C}$. The surface tension results are in dynes/cm.

3. Theoretical

The variation of the surface tension of fatty acid solutions with concentration can be represented by S z y s z k o w s k i's [3] empirical equation :

$$(1) \quad \frac{\nu}{\nu_0} = 1 - X \ln \frac{C}{Y},$$

where ν and ν_0 are, respectively, the surface tension of the solution of concentration C (g. moles/litre) and of the pure solvent and X and Y are constants.

The equation can also be written in the form :

$$(2) \quad \nu = \nu_0 (1 + X \ln Y) - \nu_0 X \ln C.$$

Differentiating (2) with respect to $\ln C$, it follows,

$$(3) \quad \frac{d\nu}{d \ln C} = -X\nu_0$$

and by substituting in the Gibb's adsorption equation, the adsorption excess, τ (i.e. the excess concentration of the solute per unit area of the surface) is found to be :

$$(4) \quad \tau = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\nu}{d \ln C} = \frac{X\nu_0}{RT}.$$

If the condition for applicability of the equation is assumed to represent a complete layer, the area A occupied by each mole in the surface is equal to $1/\tau$:

$$(5) \quad A = \frac{RT}{X\nu_0}.$$

4. Results and Discussion

The surface tension, ν , of soap solutions in aqueous methanol of varying composition (V/V) decreases with an increases in concentration of soap which may be due to the increasing size of the micelles. The ag-

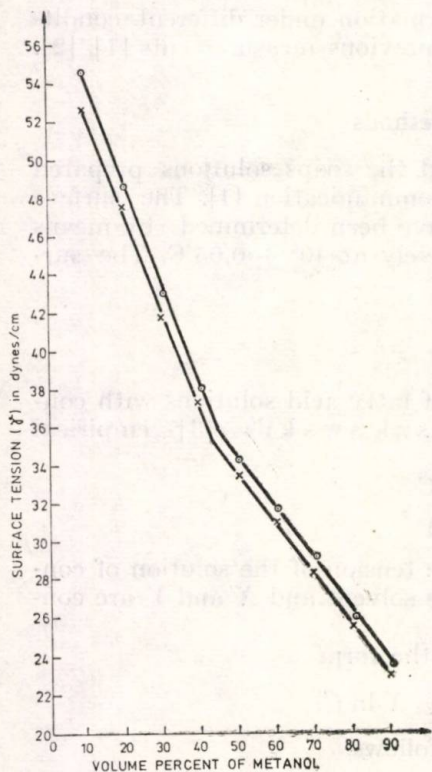


Fig. 1. — Surface tension vs. volume percent of methanol: x — 0.05 M cal. valerate; o — 0.005 M cal. valerate.

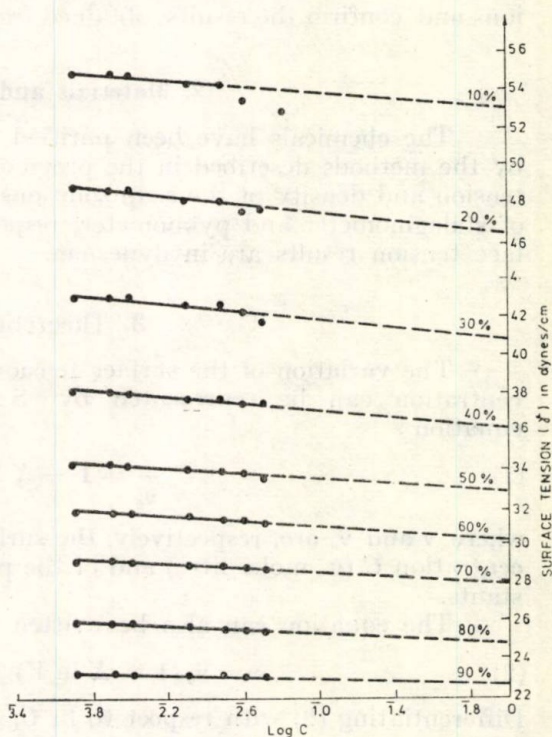


Fig. 2. — Surface tension vs. $\log C$ for cal. valerate — water — methanol system.

gregation of the soap molecules increases with the increase in concentration of soap and thus results in the increase in the size of the micelles. The plots of ν vs. concentration of soap (g. moles/l), C , show a sharp change in the surface deficiency of the soap at a definite concentration of soap, 0.010 M for valerate and caproate. However, the plots of ν vs. C for caprylate are linear for all the solvent compositions. It may be pointed out that the CMC is independent of methanol concentration in the solvent and the results are in accordance with the values obtained from conductivity and viscosity measurements.

The surface tension of the soap solutions also shows a decrease with the increase in the volume percent of methanol in the system. The decrease may be due to the increasing size of the micelles as the alcohol is also incorporated in the micelles. The surface tension of the soap solutions at first decreases rapidly ($< 50\%$) and then slowly with increase in concentration of methanol. The plots (Fig. 1) of surface tension vs. volume percent of methanol show a change at about 60% methanol concentration which may be due to the change in the nature of the micelles formed in the soap solutions. A similar change in behaviour has also been observed in the studies of other properties. It has been suggested that hydrophilic oleomicelles are formed below 60% methanol concentration and the change in the nature of the micelles from hydrophilic oleomicelles to lipophilic hydromicelles (according to the classification of the micelles by Schulman and Riley [4]) takes place at about 50% methanol concentration.

The plots of the surface tension, ν , vs. the logarithm of the concentration of soap, $\log C$, are linear and therefore it is in agreement with Szyszkowski's empirical equation [3]. The values of X , A and Y have been calculated from the plots of ν vs. $\log C$ (Fig. 2) and are summarised in Tables 1...3. It may be pointed out that the values of X are independent of the methanol concentration in the system but depend to some extent on the chain length of the soap. Therefore, the surface areas covered by 1 g mole of the soap depends only on the surface tension of aqueous methanol. The increase in the concentration of methanol decreases the surface tension of the solvent mixture, ν_0 , so it results in the increase in surface area covered by 1 g mole of the soap. This increase in the surface area

Table 1
Values of X

Vol. % of methanol	Valerate	Caproate	Caprylate
10	0.008	0.008	0.005
20	0.009	0.009	0.005
30	0.010	0.010	0.006
40	0.011	0.011	0.007
50	0.011	0.011	0.008
60	0.011	0.011	0.007
70	0.009	0.009	0.006
80	0.008	0.008	0.005
90	0.008	0.008	0.005

Table 2
Values of area $\times 10^{-10} \text{ cm}^2$

Vol. % of methanol	Valerate	Caproate	Caprylate
10	5.99	5.99	9.98
20	5.99	5.99	9.99
30	5.99	6.00	9.98
40	5.99	6.00	9.98
50	8.38	8.38	9.98
60	9.40	9.40	11.99
70	9.98	9.98	14.98
80	11.99	12.00	19.97
90	14.98	14.98	29.95

may be due to the fact that the alcohol is also incorporated in the soap micelle. Table 2 reveals that the area occupied by caprylate micelle is much higher than valerate and caproate. This difference may be due to the in-

crease in the size of the micelles with the increase in the chain length of the soap. It has also been observed that the area A remains almost constant below 60% methanol and then increases with further increase in methanol concentration which again confirms that the change in the nature of the micelles occurs at about 60% methanol.

It is observed that the values of Y (Table 3) for soap solutions above 50% methanol are much higher than the corresponding values for solutions containing methanol below 60%. This may be due to the fact that Y de-

pends on the nature of the micelles formed in soap solutions in mixed solvents. The large difference in the values of Y (below and above 60% methanol) suggests that the change in the nature of the micelles takes place at about 60% methanol concentration.

Therefore, there is justification in applying the Szyszkowski's empirical equation to find the size and nature of the micelles formed in soap solutions in aqueous methanol. It has been observed that the constant X , suggests the size and Y depends on the nature of the micelles formed in mixed solvents.

Acknowledgement. We appreciate the advice given by K.N. Mehrotra and facilities provided by the college authorities.

Received, October 2, 1975

D. A. V. College, Muzaffarnager,
India

REFERENCES

1. Varma R. P., Bahadur P., Cell. Chem. Technol., 8, 27 (1974).
2. Varma R. P., Bahadur P., J. Am. Oil Chemist's Soc., 51, 545 (1974).
3. Szyszkowski B., Z. Phys. Chem., 64, 385 (1908).
4. Schulman J. H., Riley D. P., J. Colloid. Sci., 3, 383 (1948).

STUDII PRIVIND TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A SĂPUNURILOR DE CALCIU ÎN SOLUȚII APOASE DE METANOL

(Rezumat)

Comportarea chimică coloidală a săpunurilor de calciu în soluție apoasă de metanol a putut fi stabilită cu ajutorul rezultatelor privind tensiunea superficială, folosind ecuația empirică (1) a lui Szyszkowski.

S-au calculat valorile constantelor X , Y și aria ocupată de fiecare mol pe suprafață, A . Constanta X s-a găsit aproape independentă de concentrația metanolului în amestec de solvenți, dar dependentă într-o oarecare măsură de lungimea catenei din săpun. Valorile lui Y și A indică o schimbare evidentă la o concentrație de 60% metanol ceea ce confirmă faptul că schimbarea în natura micelilor are loc la o concentrație de 60% metanol.

CONTRIBUȚII LA DETERMINAREA ARIEI DE DEPLASARE A UNUI POLUANT ATMOSFERIC (I)

DE

IANCU HÎNCU, MATEI MACOVEANU ȘI VIRGINIA MAZILU

1. Introducere

Poluarea atmosferei de către diverse substanțe, mai mult sau mai puțin nocive, a devenit tot mai evidentă ca urmare a dezvoltării industriei chimice în particular și a celorlalte industrii în general.

Datele statistice arată că în ultimul secol atmosfera a fost poluată cu milioane de tone de diferite substanțe [1], [2]. Așa cum se știe, cantitățile de substanțe evacuate în atmosferă devin parte integrantă a acesteia și pot provoca efecte dăunătoare în nenumărate sectoare de activitate.

Scopul acestei lucrări este de a prezenta o metodă de estimare a ariei de deplasare a unui poluant în funcție de dinamica atmosferei, în acest mod fiind posibil să se facă aprecieri asupra dezvoltării ulterioare a acesteia din punct de vedere urban, turistic, agrar sau industrial.

2. Partea experimentală

Pentru scopul urmărit, în municipiul Iași a fost stabilită o zonă de studiu cu zece puncte de recoltare [3] în care s-a cercetat timp de un an variația concentrației plumbului provenit din gazele de eșapament și în măsură mai mică de la o uzină care folosea compuși cu plumb ca plastifiianți. Procedul și dispozitivele de recoltare, precum și metodele de analiză au fost cele date în [3].

Variația concentrației plumbului în cele zece puncte de recoltare, exprimată în unități convenționale, este prezentată în tabelul 1.

În tabelul 2 sînt conținute datele privind dinamica atmosferei în municipiul Iași.

S-a stabilit că există o concordanță satisfăcătoare între datele meteorologice măsurate în zona de studiu aleasă de noi, în raport cu valorile prezentate în tabelul 2.

3. Interpretarea datelor

Perimetrul reținut pentru studiu are o suprafață neglijabilă în raport cu aceea a municipiului Iași, astfel că se poate considera întreaga zonă drept o sursă punctiformă, continuă, de poluare cu plumb.

Tabelul 1

Variația concentrației plumbului în cele zece puncte de recoltare, exprimată în unități convenționale*, în perioada ianuarie – decembrie 1972 (fiecare valoare reprezintă concentrația medie a plumbului în luna și punctul respectiv de recoltare)

Punctul de recoltare	Luna	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1		0,0	0,0	10,0	15,2	12,2	2,0	0,0	3,0	10,0	12,0	12,2	6,9
2		3,6	6,0	21,6	0,0	2,0	0,0	0,0	2,0	8,0	8,0	2,0	4,8
3		0,0	0,0	2,0	0,0	2,0	0,0	0,0	6,0	2,0	2,0	0,0	2,0
4		0,0	34,0	1,2	0,0	8,0	7,0	0,0	7,0	16,0	14,0	8,0	5,5
5		12,0	34,0	20,0	19,0	20,0	14,0	14,0	14,0	14,0	20,0	19,0	20,0
6		6,0	6,0	20,0	25,0	25,0	20,0	14,0	25,0	28,0	14,0	14,0	23,0
7		0,0	18,0	14,0	19,0	19,0	20,0	32,0	28,0	28,0	14,0	14,0	17,6
8		12,0	0,0	3,0	3,0	7,0	7,0	14,0	13,0	10,0	18,0	5,0	10,0
9		0,0	0,0	0,0	3,6	3,6	4,0	4,0	3,6	3,6	5,0	5,0	2,9
10		3,6	18,0	3,6	0,0	3,6	3,6	4,0	4,0	3,6	3,6	3,6	4,0

*) 1 unitate convențională = 1 u.c. = 0,1 CMA ; CMA — concentrația maximă admisă în atmosferă, pentru plumb ($\text{mg Pb/m}^3/24 \text{ ore}$).

Tabelul 2

Dinamica atmosferei la Iași ; date obținute la stația meteorologică Iași-Aeroport în perioada 1961–1970

Direcție Anotimp		Frecvența vînturilor [%]								Calm atmosfe- ric [%]	Viteza medie a vîntului [m/s]							
		N	NE	E	SE	S	SV	V	NV		N	NE	E	SE	S	SV	V	NV
Iarnă	5,3	4,0	18,1	7,6	2,6	3,6	6,4	30,0	22,4	6,2	3,8	4,6	5,8	4,8	3,4	3,8	7,4	
Primăvară	9,5	5,5	13,9	9,3	6,5	5,5	7,9	24,6	17,3	6,1	4,2	4,3	5,9	6,5	4,2	3,6	7,0	
Vară	8,4	3,7	6,4	5,9	6,1	5,6	10,9	26,3	26,7	4,7	3,3	3,3	4,7	5,2	3,7	3,3	5,9	
Toamnă	6,4	3,5	17,4	8,8	6,0	5,4	6,8	19,5	26,2	4,9	2,9	3,4	4,9	5,0	3,1	3,3	6,0	
Anual	7,4	4,2	13,9	7,9	5,3	5,0	8,0	25,1	27,2	5,5	3,5	3,9	5,3	5,4	7,6	3,5	6,6	

S-a calculat valoarea medie a concentrației în plumb pentru fiecare anotimp obținându-se următoarele valori :

- (1) iarna = 8,3 u.c., (2) primăvara = 9,4 u.c.,
 (3) vara = 9,1 u.c., (4) toamna = 10,5 u.c.

Dacă se raportează aceste valori la 1 m³ aer și 1 sec., rezultă :

- (5) iarna = $9,0 \cdot 10^{-5}$ u.c./s, (6) primăvara = $10 \cdot 10^{-5}$ u.c./s,
 (7) vara = $10 \cdot 10^{-5}$ u.c./s, (8) toamna = $12 \cdot 10^{-5}$ u.c./s.

Concentrațiile găsite sînt situate sub valorile maxime admise.

Datele meteorologice concentrate în tabelul 2 pot fi reprezentate grafic după o metodă a rozei vînturilor predominante dintr-un loc dat — în cazul studiat municipiul Iași — propusă de către I. G u g i u m a n [4], și adaptată în vederea folosirii ei într-un studiu de poluare. Această metodă recomandă utilizarea rozei vînturilor în care frecvența și viteza medie a acestora sînt considerate la valorile numerice reale, dar exprimate în cm, iar calmul atmosferic este exprimat în cm² (fig. 1).

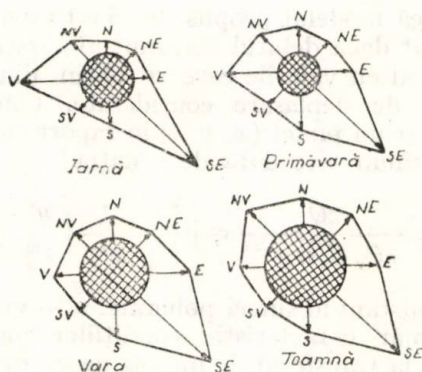


Fig. 1. — Deplasarea poluantului studiat, în funcție de frecvența vînturilor (%) și calmul atmosferic (%), conform metodei rozei vînturilor (G u g i u m a n); cantitatea de poluant [X] este exprimată în u.c. 10⁵/s.

Folosind tipul de reprezentare a dinamicii atmosferice sub formă de roză a vînturilor și considerînd sursa poluantului în centrul său, se pot face aprecieri cu privire la aria de deplasare a unui poluant precum și a direcției de deplasare a acestuia.

Metoda G u g i u m a n nu indică însă gradul de dispersie cantitativă a substanței poluante evacuate în atmosferă. Din această cauză se poate avansa părerea că pentru poluantul urmărit, în cazul considerat plumbul, sistemul grafic al rozei vînturilor alcătuit după metoda G u g i u m a n trebuie completat cu ecuațiile care descriu dispersia cantitativă a acestuia pe principalele direcții ale vînturilor. Aceste ecuații țin

seama de frecvența vînturilor în fiecare anotimp, deci și de calmul atmosferic care indică procentajul cantitativ de poluant care va impurifica zonele limitrofe sursei. Aceste ecuații sînt de forma :

$$(9) \quad [X] \cdot (\%N + \%NE + \%E + \%SE + \%S + \%SV + \%V + \%NV + \%CA) = [X],$$

unde : $[X]$ — cantitatea de poluant evacuată de sursă într-un timp dat, $\%N$, $\%NE$ etc. — frecvența vîntului pe direcția respectivă, $\%CA$ — calmul atmosferic.

Deoarece s-a considerat sursa de poluare drept centru al rozei vînturilor, termenii ecuației (9) sînt cei care vor indica cantitățile de poluant pe o anumită direcție, fără a putea preciza însă distribuția concentrațiilor poluantului pe o direcție dată. Din această cauză s-a recurs la folosirea unui model capabil să descrie cel mai bine distribuția poluantului într-un punct oarecare, de coordonate x , y , z .

În literatura de specialitate au fost propuse o serie de modele ca de exemplu acela al lui *B o s a n q u e t* și *P e a r s o n* [5], care se bazează pe teoria transferului de masă și cel al lui *S u t t o n* [6], care utilizează metode statistice.

S-a considerat că modelul propus de *S u t t o n* corespunde cel mai bine studiului efectuat dacă debitul constant al sursei poluante va fi înlocuit în relația de calcul cu valorile care se obțin din ecuația (9) și care corespund direcțiilor de deplasare considerate. Conform acestui model concentrația medie într-un punct (x, y, z) în raport cu o sursă punctiformă de poluant emis continuu este dată de ecuația :

$$(10) \quad \psi(x, y, z) = \frac{2Q}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \exp \left[-\frac{1}{x^{2-n}} \left(\frac{y^2}{C_y^2} + \frac{(z-H)^2}{C_z^2} \right) \right],$$

unde : Q — debitul constant al sursei poluante, $\bar{u}$ — viteza medie a vîntului, n , $(0 < n < 1)$ — număr caracteristic condițiilor meteorologice, care se determină plecînd de la transferul de impuls pe verticală, C_y și C_z — parametri care depind de turbulența atmosferei.

Din ecuația (10) se observă că la sol ($z = 0$) concentrația este maximă în punctul $y = 0$ și $x = x_{\max}$.

Considerînd coeficienții C_y și C_z constanți, distanța $x_{\max}$ la care se realizează concentrația maximă la sol este dată de relația

$$(11) \quad x_{\max} = \left(\frac{H}{C_z} \right)^{2/2-n}.$$

În acest punct concentrația are expresia :

$$(12) \quad \psi_{\max} = \frac{2Q}{e\pi\bar{u}H^2} \left(\frac{C_z}{C_y} \right).$$

Pentru rezolvarea ecuațiilor (11) și (12) au fost folosite, în cazul studiat, următoarele date : $H = 7$ m, $\bar{u}$ — dat în tabelul 2 funcție de direcție și anotimp, $C_y = C_z = 0,041$ și $n = 0,2$, conform indicațiilor din [7]. Cu

ajutorul acestor date s-a stabilit faptul că gradul maxim de poluare la sol, indiferent de anotimp și direcție, este atins la o distanță de sursă, $x_{0\max} = 356$ m.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile concentrațiilor maxime ale poluantului la distanța $x = x_{0\max}$. Datorită faptului că valorile lui Q , corelate cu frecvența vînturilor și cu viteza medie a acestora pe direcții și anotimpuri, sînt diferite, rezultă că și valorile concentrației maxime a poluantului la distanța $x = x_{0\max}$ sînt de asemenea diferite.

Tabelul 3

Concentrația maximă a poluantului la sol, ($\psi_{0\max}$), funcție de dinamica atmosferei și anotimp (10^{10} u.c.)

Direcție Anotimp	N	NE	E	SE	S	SV	V	NV
Iarnă	23	45	72	173	36	45	168	56
Primăvară	47	62	104	167	74	62	154	75
Vară	55	72	157	212	85	53	92	59
Toamnă	68	99	117	186	74	68	292	102

Se observă că introducerea factorului Q , calculat după metoda propusă (ecuația (9)), în cadrul modelului lui Sutton, prezintă avantajul că ține seama, în calculul dispersiei poluantului, și de dinamica atmosferică (frecvența și direcția vînturilor precum și calmul atmosferic).

Considerînd diferite valori pentru x , y și z se poate stabili ușor distribuția poluantului în atmosfera din jurul sursei studiate. Verificarea experimentală a concentrațiilor maxime, pe diferitele direcții, în punctul $x = x_{0\max}$, nu a fost posibilă din motive obiective.

4. Concluzii

1. La amplasarea unei zone de interes industrial, agrar, turistic, urban etc., trebuie să se țină seama de direcția, aria de deplasare și gradul de dispersie al poluanților atmosferici funcție de distanța pe care o străbat și de dinamica atmosferei.

2. Pentru calculul acestor valori s-a utilizat roza vînturilor propusă de G u g i u m a n și modificată în mod adecvat, iar valorile obținute au fost introduse în modelul lui Sutton, care nu ținea cont de unele elemente deosebit de importante ale dinamicii atmosferei ca frecvența și direcția vînturilor precum și calmul atmosferic.

3. Metoda prezintă avantajul unui calcul rapid și în același timp sugestiv, dacă rezultatele se compară cu concentrațiile maxime admise ale unui poluant într-o zonă dată.

4. Metoda propusă a fost verificată cu ajutorul datelor experimentale care au arătat, în cazul studiat, că direcția predominantă de depla-

sare a poluantului, funcție de caracteristicile dinamicii atmosferice, pentru municipiul Iași, este sud-est.

Primită la 23 ianuarie 1976

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Sbera N., *Prevenirea și combaterea poluării atmosferei în industria chimică și petrolieră*. Caiet T-37, sept. 1970.
2. * Pollution atmosphérique, 11, 12, 85 (1969).
3. Hîncu I., Enescu I., Macoveanu M., Mazilu V., *Bul. Inst. polit. Iași, XIX (XXIII), 1-2, s. II, 65 (1973)*.
4. Gugiuman I., *Rev. Roum. Géol., Géophys. et Géographie*, 20, 151 (1976).
5. Bosanquet Ch., Pearson J. L., *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1249 (1936).
6. Sutton O. G., *Atmospheric Turbulence*. Methuen, London, 1955, 111.
7. Détrie J. P., Jarrault, *La pollution atmosphérique*. Dunod, Paris, 1969, 212 și 228.

CONTRIBUTIONS À LA DÉTERMINATION DE L'AIRE DU DÉPLACEMENT D'UN POLLUANT ATMOSPHERIQUE

(Résumé)

On propose une amélioration de la méthode graphique de Gugiuman et du modèle mathématique de Sutton, concernant la distribution d'un polluant situé dans un certain point. Les résultats obtenus ont été corrélés avec des déterminations expérimentales dans une zone de référence de la municipalité de Jassy. La méthode proposée, par rapport aux méthodes mentionnées, permet à obtenir des résultats à partir des éléments essentiels de la dynamique atmosphérique.

STUDIUL POLAROGRAFIC AL COMPLEXĂRII
COLORANTULUI ERIOCROM VIOLET B (C. I. 15 670)
ÎN PREZENȚA CROMULUI (III) DIN AMESTEC
APĂ — ALCOOL*)

DE

CORNELIA IOAN ȘI MIȘILIM GRINDEA

1. Introducere

Coloranții azoici care pot forma complecși cu metale ca nichel, crom, cobalt, cupru sînt derivați de *o*, *o'*-dihidroxi, *o*-hidroxi-*o'*-carboxi sau *o*-hidroxi-*o'*-aminoazo. Metalizarea unor astfel de coloranți a fost urmărită de J. J a r k o v s k y și J. Z. A l l a n [9] prin cromatografie pe hîrtie. O recenzie a lucrărilor referitoare la studiul polarografic al acestor complecși o face G. W. L a t i m e r [10]. F. W o l f și colaboratorii [13] sintetizează mai mulți complecși și-i studiază polarografic. Se pune în evidență faptul că și în complex grupa azo este polarografic activă și prin reducere formează o treaptă bine conturată la un potențial mai negativ cu aproximativ 120 mV decît cel al colorantului necomplexat.

Pe această bază, într-un număr mai mare de lucrări [12], [6], [5], [11] se arată posibilitatea dozării polarografice a unor metale ca aluminiu, galiu, thoriu, uraniu și a lantanidelor din complecșii lor de tip 2 : 1 cu colorantul Eriocrom violet B (C. I. 15 670). Lucrările prezintă un interes analitic deosebit permițînd determinarea unor cantități de metale de ordinul microgramelor. Folosind metoda de analiză spectrofotometrică, potențiometrică și polarografică, E. C o a t e s și B. R i g g [4] determină constantele de stabilitate a unora din complecșii acestui colorant și arată necesitatea unui studiu cinetic al complecșilor colorant-crom (III), pentru elucidarea naturii exacte a reacției ce are loc în procesul de cromare.

Un studiu referitor la interacțiunea colorant-crom (III) a fost efectuat de F. R. H a r t l e y [7] și E. C o a t e s și B. R i g g [3], care pun în evidență capacitatea redusă de complexare a cromului (III) în comparație cu cromul (VI).

Complecși de tipul 1:1 și 2:1 au fost găsiți și separați cromatografic [1] dăr polarografic aceste două tipuri de complecși nu s-au putut separa.

În prezenta lucrare s-a urmărit evoluția procesului de cromare a colorantului Eriocrom violet B în mediul apă-alcool și s-a pus în evidență prezența în soluție a unui complex de tip 1:1.

2. Rezultate experimentale

Pentru studiul polarografic al complexului Eriocrom violet B-crom (III) s-au stabilit condițiile în care este posibilă menținerea în soluție a colorantului și a complexului său în prezența unui conținut mare de săruri. În acest scop s-au folosit parametri de lucru stabiliți într-o lucrare anterioară [8] și anume : amestecul apă — etanol (38,3% în volume) ca solvent,

*) Prezentată la „A VI-a Conferință națională tehnico-științifică de industrie ușoară“, Iași, iulie 1975.

KCl 0,33 m ca electrolit indiferent, tampon acid acetic — acetat de sodiu ($\text{pH} = 4,85$) și gelatină 0,0133% pentru suprimarea de maxime. S-a lucrat cu un colorant comercial (Ciba-Geigy) de puritate 50,12% și cu un colorant purificat (ca acid sulfonic) 85,5%. Puritatea s-a determinat prin dozarea azotului prin metoda combustiei și exprimă conținutul de acid sulfonic corespunzător.

2.1. Influența naturii sării de crom (III)

S-a cercetat influența naturii sării de crom (III) asupra evoluției procesului de cromare la temperatura camerei (22°C). Ca agenți de complexare s-au folosit: CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ și $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. În acest caz s-a urmărit variația în timp a pragului colorantului și al complexului, care au apărut separate cu aproximativ 200 mV.

Curbele polarografice au fost ridicate cu un polarograf Heyrovsky tip V 301 folosind o celulă cu anod intern de mercur.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 1...4.

Tabelul 1

Nr. crt.	Conc. colorant M	Conc. complexant M	Timp zile	i_d [mm]		$E_{1/2}$ [mV]		% colorant complexat
				prag I	prag II	prag I	prag II	
1	$14,57 \cdot 10^{-5}$	0	0	51,5	—	321	—	—
2	$14,57 \cdot 10^{-5}$	0	1	50,5	—	321	—	—
3	$14,57 \cdot 10^{-5}$	0	2	50	—	321	—	—
4	$14,57 \cdot 10^{-5}$	0	4	48	—	321	—	—

Curbele polarografice au fost ridicate cu sensibilitatea 1/10.

Tabelul 2

Nr. crt.	Conc. colorant M	Conc. complexant CrCl_3 M	Timp zile	i_d [mm]		$E_{1/2}$ [mV]		% colorant complexat
				prag I	prag II	prag I	prag II	
1	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	0	52	—	339	—	—
2	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	0,29	51	—	340	—	1,9
3	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	1	39,5	8,5	340	—	24
4	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	2	31	14	330	521	40,3
5	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	4	22,5	18,5	321	521	56,7
6	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	6	18,5	24	313	530	64,4
7	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	11	11,5	31	304	530	78
8	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	14	10	33	313	525	80,7
9	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,0 \cdot 10^{-5}$	19	9	37	304	530	82,7
10	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	0	36	2,5	304	—	10
11	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	3	17,5	15	304	521	56,2
12	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	4	14	17	286	521	63
13	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	7	11	22	286	521	72,5
14	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	10	9	25	286	521	77,5
15	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$300 \cdot 10^{-5}$	20	7,5	31	286	513	81,2

Pentru curbele de la nr. 1...9 s-a folosit sensibilitatea 1/10 și pentru cele de la nr. 10...15 sensibilitatea 1/5.

Tabelul 3

Nr. crt.	Conc. colorant M	Conc. complexant $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ M	Timp zile	i_d [mm]		$E_{1/2}$ [mV]		% colorant complexat
				prag I	prag II	prag I	prag II	
1	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,3 \cdot 10^{-5}$	0	51,5	—	340	—	—
2	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,3 \cdot 10^{-5}$	1	43	—	330	—	14,5
3	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,3 \cdot 10^{-5}$	3	33,5	13	340	530	34,9
4	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$75,3 \cdot 10^{-5}$	7	20,5	25	321	530	60,19
5	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$301,2 \cdot 10^{-5}$	0	29,5	7	313	548	26,2
6	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$301,2 \cdot 10^{-5}$	1	25	—	—	—	37,5
7	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$301,2 \cdot 10^{-5}$	3	20	15	304	548	50
8	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$301,2 \cdot 10^{-5}$	7	15,5	20	304	548	61,2

Pentru curbele de la nr. 1...4 s-a folosit sensibilitatea 1/10 și pentru cele de la nr. 5...8 s-a folosit sensibilitatea 1/5.

Tabelul 4

Nr. crt.	Conc. colorant M	Conc. complexant $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ M	Timp zile	i_d [mm]		$E_{1/2}$ [mV]		% colorant complexat
				prag I	prag II	prag I	prag II	
1	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$83,5 \cdot 10^{-5}$	0	50	—	330	—	—
2	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$83,5 \cdot 10^{-5}$	2	50	—	330	—	—
3	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$83,5 \cdot 10^{-5}$	5	51	—	340	—	—
4	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$83,5 \cdot 10^{-5}$	9	49	—	340	—	—
5	$14,57 \cdot 10^{-5}$	$83,5 \cdot 10^{-5}$	15	51	—	330	—	—
6	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$334 \cdot 10^{-5}$	0	39	—	304	—	—
7	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$334 \cdot 10^{-5}$	1	38,5	—	304	—	—
8	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$334 \cdot 10^{-5}$	4	37	—	304	—	5,1
9	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$334 \cdot 10^{-5}$	11	35	—	304	—	14

Pentru curbele de la nr. 1...5 s-a folosit sensibilitatea 1/10 și pentru cele de la nr. 6...9 s-a folosit sensibilitatea 1/5.

Pentru exemplificare se prezintă curbele obținute pentru soluțiile de la nr. 1...9 (fig. 1).

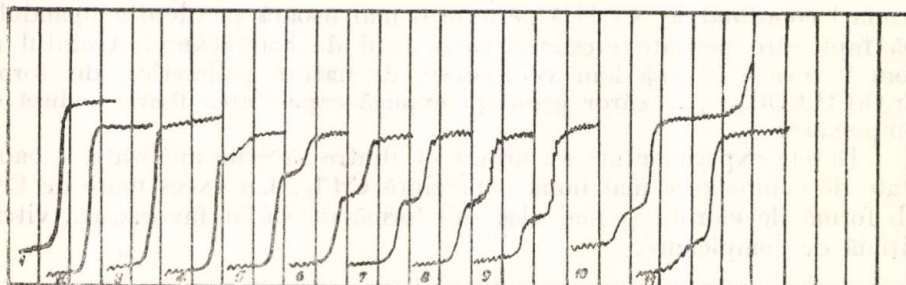


Fig. 1

1 - $t = 0$; 2 - $t = 1$ h; 3 - $t = 3$ h; 4 - $t = 24$ h; 5 - $t = 2$ zile; 6 - $t = 4$ zile; 7 - $t = 5$ zile; 8 - $t = 6$ zile; 9 - $t = 11$ zile; 10 - $t = 14$ zile; 11 - $t = 19$ zile.

În toate cazurile cantitatea de colorant complexată s-a dedus din scăderea înălțimii primului prag în comparație cu cel obținut în lipsa complexantului. În acest caz nu s-a luat în considerație scăderea în timp a înălțimii pragului colorantului rezultată din tabelul 1.

Valorile prezentate în tabelul 1 arată că pragul colorantului scade în timp cu aproximativ 1,5...2% pe zi, ceea ce dovedește o descompunere lentă a colorantului în timp.

Valorile redată în tabelul 2 arată că numai la un exces foarte mare de CrCl_3 pragul complexului apare la timpul $t = 0$. În acest caz pragul complexului crește repede la început și după 10 zile procentul de colorant complexat este același cu cel obținut cu un exces mai mic de CrCl_3 . Cea mai mare parte a colorantului complexează în primele 10...11 zile. În timpul urmărit (19 zile) nu se constată atingerea unui echilibru de complexare, deși scăderea mică a înălțimii pragului colorantului după 11 zile s-ar putea datoră descompunerii sale. Se remarcă însă, în același timp, o mai accentuată creștere a pragului complexului. În timpul complexării se constată o deplasare a potențialului de semitreaptă al colorantului spre valori mai pozitive, când concentrația sa scade mai mult. Acest fenomen se produce în sens invers decât cel observat într-o lucrare anterioară [8], când creștea concentrația colorantului. Deci fenomenul este reversibil și în acest caz se datorește desfacerii unităților dimerice. În ceea ce privește potențialul de semitreaptă al complexului se constată menținerea sa la valori constante, în timpul urmărit.

Valorile prezentate în tabelul 3 arată că numai atunci când excesul de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ este mare viteza inițială de complexare este superioară celei obținute cu CrCl_3 . Celelalte valori nu arată o capacitate mai bună de complexare deși excesul de crom (III) este dublu față de cel obținut în experiențele cu CrCl_3 .

Valorile prezentate în tabelul 4 indică faptul că $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ are o capacitate de complexare foarte redusă. Chiar dacă se folosește exces mare de crom (III) pragul complexului se conturează puțin numai după 11 zile.

În concluzie ionul Cr^{3+} prezintă o capacitate redusă de complexare. Teoriile cuantice ale legăturii coordinative [2] arată că în soluție apoasă CrCl_3 formează complecși de configurație octaedrică de forma $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ceea ce produce o energie de stabilizare mare și deci o inerție cinetică, o viteză mică de complexare. Prezența unui ligand negativ (fluorură, sulfat, format) coordinat la $\text{Cr}(\text{III})$ permite o mai ușoară pierdere a ligandului apă fapt care permite creșterea capacității de complexare. Acetatul de crom formează în apă ioni voluminoși, de natură polimerică, de forma $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$, a căror prezență explică capacitatea foarte redusă de complexare.

Datele experimentale au arătat că dintre sărurile analizate, o capacitate de complexare mai bună o prezintă CrCl_3 . Un exces mare de Cr^{3+} sub formă de clorură și mai ales sub formă de sulfat favorizează viteza inițială de complexare.

2.2. Influența concentrației colorantului și raportul de complexare

Pentru a urmări dependența între înălțimea pragului complexului și concentrația colorantului s-au preparat soluții în care concentrația CrCl_3

a fost 225.10^{-5} M iar concentrația colorantului a variat între $4,85.10^{-5}$ M și $19,42.10^{-5}$ M. Soluțiile au fost polarografiate după 56 zile cu un aparat Radelkis tip OH 102, cu sensibilitatea 3.10^{-3} A/div. și viteza de schimbare a potențialului de 60 min/2 000 mV, folosind o celulă racordată la un electrod saturat de calomel.

În toate cazurile treapta colorantului nu a mai apărut, ceea ce dovedește o complexare totală. Înălțimile pragului complexului au arătat o directă proporționalitate cu concentrația colorantului folosit (fig. 2).

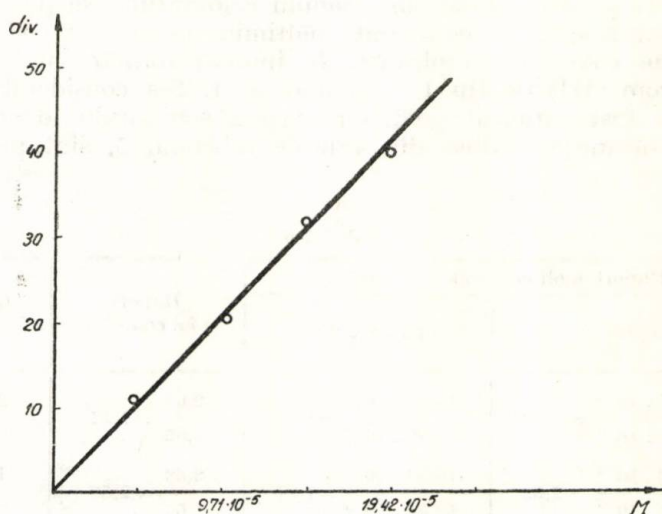


Fig. 2

Pentru a putea stabili raportul colorant/crom (III) în complex s-au preparat soluții în care concentrația colorantului a fost $16,56.10^{-5}$ M iar concentrația CrCl_3 a variat între $23,5.10^{-5}$ M și $6,28.10^{-5}$ M. Pentru a mări viteza de complexare soluțiile au fost încălzite la 80°C , în vase închise. Curbele polarografice au fost ridicate cu un aparat Radelkis tip OH 102, cu viteza de schimbare a potențialului de 16 min/2 000 mV și sensibilitatea 2.10^{-3} A/div, folosind o celulă racordată la un electrod saturat de calomel. În acest caz după 90 min de încălzire s-a complexat 60% din colorant, dar creșterea înălțimii pragului complexului este mai mică decât scăderea înălțimii pragului colorantului. După aceea însă înălțimea pragului complexului crește mult mai mult decât scade pragul colorantului. Dacă soluțiile nu au mai fost încălzite și au fost ținute în continuare la temperatura camerei, în vase închise, se constată o creștere puternică în timp a pragului complexului și scăderea foarte redusă a pragului colorantului. După un timp de 5 luni înălțimile pragurilor ating valorile indicate în tabelul 5.

Tabelul 5

Nr. crt.	Conc. colorant M	Conc. CrCl_3 M	i_d la $t = 0$		i_d la t final	
			prag I μA	prag II μA	prag I μA	prag II μA
1	$16,56 \cdot 10^{-5}$	$23,5 \cdot 10^{-5}$	1,09	—	0,13	2,68
2	$16,56 \cdot 10^{-5}$	$11,6 \cdot 10^{-5}$	1,10	—	0,12	1,85
3	$16,56 \cdot 10^{-5}$	$6,28 \cdot 10^{-5}$	1,06	—	0,17	1,04

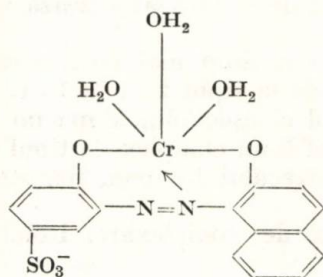
Deoarece scăderea înălțimii pragului colorantului se poate datora și descompunerii sale, s-au comparat înălțimile pragurilor complexelor și cantitățile de colorant complexate, în ipoteza formării unor complecși colorant—crom (III) de tip 1 : 1 și apoi 2 : 1. S-a considerat că timpul de reacție a fost suficient pentru atingerea echilibrului de complexare. Rezultatele obținute, deduse din valorile tabelului 5, sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

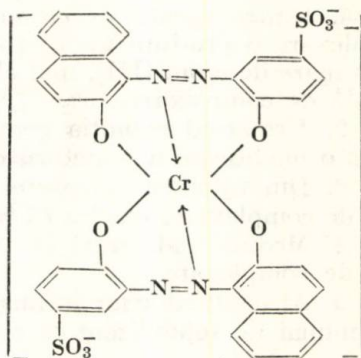
Nr. crt.	Raport moli colorant în complex		Raport i_d complex	$\frac{i_d \text{ complex}}{i_d \text{ colorant}}$
	Complex 1 : 1	Complex 2 : 1		
1	$\frac{16,56 \cdot 10^{-5}}{11,6 \cdot 10^{-5}} = 1,42$	$\frac{16,56 \cdot 10^{-5}}{16,56 \cdot 10^{-5}} = 1$	$\frac{2,68}{1,85} = 1,44$	$\frac{2,68}{1,08} = 2,48$
2	$\frac{16,56 \cdot 10^{-5}}{6,28 \cdot 10^{-5}} = 2,62$	$\frac{16,56 \cdot 10^{-5}}{12,56 \cdot 10^{-5}} = 1,31$	$\frac{2,68}{1,04} = 2,58$	$\frac{1,85}{0,77} = 2,41$
3	$\frac{11,6 \cdot 10^{-5}}{6,28 \cdot 10^{-5}} = 1,84$	$\frac{16,56 \cdot 10^{-5}}{12,56 \cdot 10^{-5}} = 1,31$	$\frac{1,85}{1,04} = 1,78$	$\frac{1,04}{0,40} = 2,6$

Comparînd aceste valori reiese că numai considerînd formarea unui complex 1 : 1 raportul cantităților de colorant complexate corespunde raporturilor înălțimilor pragurilor complexelor. În concluzie rezultă că în condițiile folosite, în soluție se formează complecși de tip 1 : 1. În acest caz dacă se efectuează raportul între curentul de difuzie al complexului și curentul de difuzie corespunzător colorantului liber, care a complexat, se obțin valori cuprinse între 2,4 și 2,6. Rezultă că în final treapta colorantului din complex este de 2,5 ori mai mare decît treapta aceleiași cantități de colorant necomplexat. În același timp s-a constatat și o deplasare a potențialului de semitrepă spre valori mai pozitive (520...485 mV). Observațiile făcute pun în evidență o modificare în structura complexului. Urmarind creșterea în timp a pragului complexului a rezultat că inițial se poate forma un complex de tip 2 : 1, care prezintă trei sarcini negative, în total, pe moleculă. În timp, acesta se transformă încet într-un complex 1 : 1 care, în total, pe moleculă, nu prezintă sarcină electrică. În astfel de cazuri reducerea pe catodul de mercur picurător a unei molecule neutre

se realizează mai ușor decât cea a unui anion cu trei sarcini negative. De aceea, curentul de difuzie apare mai mare și $E_{1/2}$ se pozitivează când complexul de tip 2 : 1 s-a transformat în complex de tip 1 : 1.



Complex 1 : 1



Complex 1 : 2

2.3. Influența componentilor soluției asupra capacității de complexare

S-a urmărit complexarea în soluții cu un conținut de $14,57 \cdot 10^{-5}$ M colorant și $75 \cdot 10^{-5}$ M CrCl_3 . Complexarea a avut loc în lipsa unuia din componentii obișnuiți ai soluției, timp de 60 zile. În momentul polarografierii a fost adăugat componentul lipsă și curbele au fost ridicate cu un aparat Radelkis tip OH 102, cu viteza de schimbare a potențialului de 60 min/2 000 mV și sensibilitatea $3 \cdot 10^{-8}$ A/div, din celulă racordată la un electrod saturat de calomel. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7

Nr. crt.	Component lipsă	i_d [div.]		$E_{1/2}$ [mV]	
		prag I	prag II	prag I	prag II
1	—	2	32,2	315	515
2	Tampon + KCl	14	15,8	320	525
3	Tampon + KCl + alcool	16,6	2,2	320	530

Se constată că în lipsa amestecului tampon complexarea se produce mai greu, pragul complexului reducîndu-se la jumătate față de cel obținut în condiții obișnuite (v. nr. 1). În acest caz se obține o valoare destul de ridicată și a pragului colorantului necomplexat. Deci, mediul acid favorizează viteza de complexare.

Dacă complexarea se efectuează în mediu fără tampon și alcool se constată prezența unui precipitat care a persistat și după adăugarea celorlalți componente ai soluției. De aceea soluția a fost filtrată și apoi s-a ridicat curba polarografică. După cum rezultă din tabelul 7 pragul colorantului apare apropiat de cel al probei de la nr. 2, dar pragul complexului este aproape total redus. Acest fapt arată că precipitatul separat la filtrare era format de complex. Deci alcoolul nu influențează viteza de complexare, rolul său fiind de a menține complexul în soluție.

3. Concluzii

1. Deși Cr^{3+} , în soluție, prezintă o inerție cinetică mare, poate forma complecși cu colorantul Eriocrom violet B, dar viteza de complexare este redusă. Dintre agenții de cromare studiați, cea mai bună capacitate de complexare o prezintă CrCl_3 și cea mai scăzută o are $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Un exces mare de crom (III), mai ales sub formă de sulfat, favorizează viteza inițială de complexare.

2. Urmărind evoluția complexării într-un timp mai îndelungat s-a dedus o modificare a structurii complexului de la tipul 2 : 1 la 1 : 1.

3. Din valoarea curentului de difuzie al complexului, după un timp lung de complexare, rezultă că în soluție se află un complex de tipul 1 : 1.

4. Mediul acid, creat în prezența amestecului tampon, mărește viteza de complexare.

5. Alcoolul etilic nu influențează viteza de complexare. Rolul său este numai de solubilizant al complexului.

Primită la 16 decembrie 1975

Institutul politehnic, Iași
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Bentley B. R., Elder P. Y., J. Soc. Dyers Colourists, **72**, 332 (1956).
2. Brezeanu M., Spacu P., *Chimia combinațiilor complexe*. EDP, Buc., 1969, 33–70.
3. Coates E., Rigg B., Proc. Internat. Wool Textile Res. Congr. Paris, (CIRTEL), **3**, 207 (1965).
4. Coates E., Rigg B., J. Soc. Dyers Colourists, **12**, 612 (1962).
5. Florence M. T., Aylward H. G., Aust. J. Chem., **15**, 3, 416 (1962).
6. Florence M. T., Aylward H. G., Aust. J. Chem., **15**, 1, 65 (1965).
7. Hartley R. F., J. Soc. Dyers Colourists, **2**, 66 (1969).
8. Ioan C., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII (XXVI)**, 1–2, s. II, 31 (1976).
9. Jarkovsky J., Allan Z. J., Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **30**, 1178 (1965).
10. Latimer W. G. Jr., Talanta, **65**, 1, 1 (1968).
11. Perkins M., Reynolds F. G., Anal. Chimica Acta, **18**, 616 (1958).
12. Willard H. H., Dean A. J., Anal. Chem., **22**, 1264 (1950).
13. Wolf F., Koch U., Keil S., Mell. Textilber., **1**, 61 (1973).

ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA FORMATION DU COMPLEXE DU COLORANT ERIOCHROM VIOLETT B (C. I. 15 670) EN PRÉSENCE DU CHROME (III) DANS LE MÉLANGE EAU-ÉTHANOL

(Résumé)

La formation du complexe du colorant a été étudiée à partir de la variation de l'onde du complexe déplacée avec 200 mV environ vers des valeurs plus négatives que l'onde du colorant. Les ondes polarographiques ont été obtenues dans les conditions de travail établies dans une Note antérieure [8].

On aboutit aux conclusions suivantes :

1. Quoique Cr^{3+} , en solution, présente une grande inertie cinétique, il peut former des complexes avec le colorant Eriochrom violet B, mais la vitesse de cette réaction est très lente. On a observé que CrCl_3 présente la meilleure capacité de former des complexes et $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ la plus réduite. Un grand excès de Cr(III), surtout sous forme de sulfate, augmente la vitesse initiale de la formation du complexe. 2. L'évolution du processus de la formation du complexe, observée sur un intervalle de temps plus long, a montré un changement de la structure du type 2 : 1 à 1 : 1. 3. De la valeur du courant de diffusion du complexe, après une durée plus longue de réaction, résulte que dans la solution se trouve un complexe de type 1 : 1. 4. Le milieu acide, créé par la présence du mélange tampon, augmente la vitesse de réaction. 5. L'alcool éthylique n'influence pas la vitesse de la formation du complexe, il a seulement le rôle de le dissoudre.

THE OPTIMAL ECONOMICAL OPERATION OF A TRIPLE-EFFECT EVAPORATOR SYSTEM

BY

ȘT. UNGUREANU and I. CURIEVICI

1. Introduction

1. *During the operation of an evaporator*, residues from boiling solution are deposited on the tubes. This phenomenon requires a periodical cleaning of the evaporator to maintain its average capacity at a high level. A typical operational cycle of an evaporator with a cycle length of time τ_p , is composed of a running time, τ_f , and a time for cleaning, τ_s :

$$(1) \quad \tau_p = \tau_f + \tau_s.$$

The overall efficiency of the evaporator and other economical aspects depend, among other things, on a proper choice of the running time, τ_f ([1]...[5]). The optimal policy for operation of a multi-effect evaporator system is stated as a set of values for the constituent parts of the operating cycles, τ_f and τ_s , for each effect; this optimal set of values maximizes or minimizes an economic objective function developed for the whole system ([6]...[8]).

2. Premises

Let's consider the triple-effect evaporator system shown in Fig. 1. This system uses the normal forward feed flow pattern. We will assume the following premises:

1. No scale is formed in dilute solution. Thus, the first effect will operate in steady-state without ever needing to be cleaned, but the second and third effects must be cleaned periodically. Therefore,

$$(2) \quad \tau_{p,i} = \tau_{f,i} + \tau_{s,i}, \quad (i = 2, 3).$$

2. The more concentrated the solution, the faster the scale forms on the walls. Therefore,

$$(3) \quad \tau_{f,2} > \tau_{f,3}.$$

3. Only one effect may be out of service for cleaning at any given time. So,

$$(4) \quad \tau_{f,2} \geq \tau_{s,3}.$$

Based on the premises 1...3, during the operating cycle, the operating configuration of the system changes in stepwise sequence. It changes alternatively from a triple-effect evaporator system (the units 1, 2 and 3) to a double-effect evaporator system (the units 1 and 2 or 1 and 3) as shown in Fig. 2.

4. At the initial time ($\tau = 0$) the tubes of all three effects have clean walls, without scale, and the system begins operating with all three effects.

5. The time period required to change configuration is zero, i.e. the operating parameters of each unit change instantaneously.

6. At the beginning of each operating cycle of the second effect all the operating parameters of the system are the same as at the initial condition. Therefore.

$$(5) \quad \tau_{f,2} = n (\tau_{f,3} + \tau_{s,3}), \quad n - \text{a positive integer.}$$

The larger the difference between $\tau_{f,3}$ and $\tau_{s,2}$, the more closely this condition can be met.

7. All evaporation units are considered as a lumped parameter steady-state model.

8. The following operating parameters are considered to be fixed under steady-state operating conditions: the entering solution temperature θ_0 and concentration, c_0 ; the supply pressure of the steam to the first unit, therefore the temperature $t_{a,1}$, too; the pressure of the exhausted steam from the last effect, therefore the temperature $t_{a,c}$, too; the exit solution concentration c_f , from the last effect, using a control loop acting on the flow rate of the exiting solution; the level of the solution in each evaporator. The level can be stabilized by a control loop acting on the flow rate of the entering solution in each effect.

With these conditions, the total available temperature driving force of the whole plant will be kept constant. When the multi-effect evaporator configuration is changed from three to two effects the distribution of the temperature driving force among the evaporators will change and also the flow rates of the various steam will change.

3. The Mathematical Model of Each Evaporator

The model is composed of three other models: a model for steam heating the outside of vertical tubes containing boiling solution; a model for the walls of the tubes; a model for the boiling solution inside vertical tubes producing secondary steam [11].

In each of these models we applied the principle of conservation of mass and energy; to the main equations thus obtained we added some specific equations for the condensation and evaporation phenomena.

The mathematical model is:

$$(6) \quad \begin{cases} a_1 \frac{dt_a}{d\tau} + a_2 t_a - a_3 t_p - a_4 D_1 = 0, & b_1 \frac{dt_p}{d\tau} + b_2 t_p - b_3 t_a - b_4 \theta = 0, \\ d_1 \frac{d\theta}{d\tau} + d_2 \theta - d_3 t_p + d_4 W - d_5 = 0, & f_1 \frac{dc}{d\tau} - c_0 S_0 + c(S_0 - S) = 0, \\ e_1 \frac{dh}{d\tau} - S_0 + S_1 = 0, \end{cases}$$

where: t_a — the temperature of the heating steam; t_p — the temperature of the tubes; θ — the temperature of the solution; D_1 — the flow rate of the heating steam; W — the flow rate of the secondary steam; S_0 — the flow rate of the entering solution; S_1 — the flow rate of the exiting solution; c_0 — the concentration of the entering solution; c — the concentration of the exiting solution; h — the level of the solution above the tubes; $a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, \dots, d_1, d_2, \dots, f_1, e_1$ — coefficients; τ — time.

This system of differential equations describes the dynamics of the evaporator state variables (t_a, t_p, θ, c, h) when input parameters ($D_1, S_0, S_1, c_0, \dots$) are changed. Some of the differential equations of this system are nonlinear.

4. The Mathematical Model of a Multi-Effect Evaporator System

The model can be developed using the system of differential equations (6) for each evaporator along with appropriate linking equations representing the connections between the evaporation units.

Let's consider an n_e -effect evaporation plant.

We will assume that the only important uncontrolled variable perturbation is the change of the overall heat transfer coefficients during the operation. This change occurs slowly and therefore, the transient dynamic response of the temperatures and concentrations may be neglected. The differential equations become algebraic equations.

We will also assume that the evaporation units which are connected for parallel feed are identical.

Accordingly, the mathematical model of the n_e -effect evaporation plant will be:

$$(7) \quad \begin{cases} a_{2,i} t_{a,i} - a_{3,i} t_{p,i} - a_{4,i} D_i = 0, & b_{2,i} t_{p,i} - b_{3,i} t_{a,i} + b_{4,i} \theta_i = 0, \\ d_{2,i} \theta_i - d_{3,i} t_{p,i} + d_{4,i} W_i - d_{5,i} = 0, & c_i (S_{i-1} - W_i) - c_{i-1} S_{i-1} = 0, \\ S_i + W_i - S_{i-1} = 0, & t_{a,i+1} - \theta_i + \Delta_i = 0, \\ D_{i+1} - W_i - E_i = 0, & (i = 1, 2, \dots, n_e), \end{cases}$$

where, besides the parameters defined earlier, we have: Δ — the boiling point rise due to the solution concentration; E — the flow rate of the secondary steam which leaves the plant.

Taking into account the premise 8, this model has $(7n_e + 5)$ algebraic equations with $(7n_e + 5)$ unknowns. Of these equations, $5n_e$ are

nonlinear. The nonlinearity of these equations is due to the dependence of the coefficients a , b , d and Δ upon the other variables.

This system of algebraic equations was solved on a computer using a „dumped Newton-Raphson method“ [9], [10].

5. The Simulation of the Variation in the Overall Heat Transfer Coefficients

In this model we assume that the overall heat transfer coefficients, which are changing due to the scale formation are experimental function of time :

$$(8) \quad k = k(\tau).$$

After some experimental researches, several authors ([2], [3], [5], [6], [11], [12]) have proposed the following functions for $k(\tau)$:

$$(9) \quad k = k_0 - c\tau$$

or

$$(10) \quad \frac{1}{k^2} = \frac{1}{k_0^2} + c\tau,$$

where : c — an experimental determined constant ; k_0 — the overall heat transfer coefficient of a clean evaporation unit.

In this work a *linear* relationship between k and time was considered.

According to the premises initially stated we use the diagrams for the variation of the overall heat transfer coefficients for a three-effect plant as shown in Fig. 3. These diagrams were drawn based on a system of relations written for our case [7].

6. The Simulation of the Operation of a Multi-Effect Evaporator System

The simulation uses a steady-state mathematical model of the variation of the overall heat transfer coefficients with time. To these were added some restrictions as :

$$(11) \quad k_i \geq 0, \quad (12) \quad \Delta t_{u,i} \geq \Delta t_{u,g}, \quad (i = 1, 2, \dots, n_e)$$

and the equalities :

$$(13) \quad \begin{cases} \theta_0 = \theta_{0,g} = \text{const.}, & t_{ac} = t_{ac,g} = \text{const.} \\ c_0 = c_{0,g} = \text{const.}, & c_f = c_{f,g} = \text{const.}, \\ t_{a,1} = t_{a,1,g} = \text{const.}, & \end{cases}$$

where : $\Delta t_{u,i}$ is the temperature driving force for the effect i :

$$(14) \quad \Delta t_{u,i} = t_{a,i} - \theta_i$$

and the subscript g indicates that the respective value of the constant parameter is given.

7. The Mathematical Model of the Objective Functions

As the objective functions to be studied we have chosen successively :
 a) the average capacity of the plant; b) the unit cost of the product;
 c) the annual net profit.

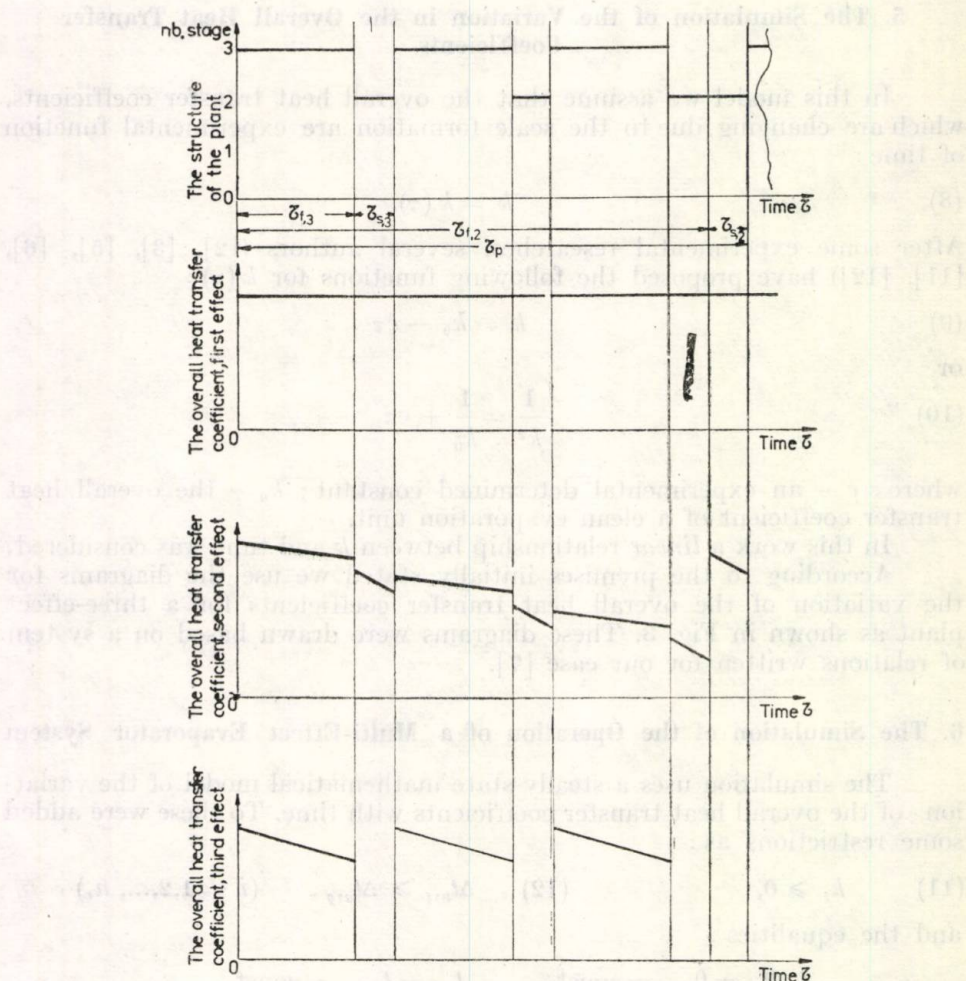


Fig. 3. — The Variation of the Overall Heat Transfer Coefficients During an Operating Cycle.

The mathematical model of these functions have been formed for the three-effect evaporator system shown in Fig. 1.

The *Average Capacity* S_m , measured in kg. of concentrated solution per second, during the given period of time τ_0 , is the time averaged integral of the instantaneous capacity, $S(\tau)$:

$$(15) \quad S_m = \frac{1}{\tau_g} \int_0^{\tau_g} S(\tau) d\tau.$$

Since we assumed that the process is periodic, with period

$$(16) \quad \tau_p = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}$$

we get

$$(17) \quad S_m = \frac{1}{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}} \int_0^{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}} S(\tau) d\tau.$$

Here, the values of $S(\tau)$ at different values of time τ are given by our mathematical model of the multi-effect evaporator system. The above integration (17) must be made by sections because the function $S(\tau)$ has discontinuities when the plant changes its configuration (s. Fig. 2):

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{from } \tau = 0 & \text{to } \tau = \tau_{f,3}, \\ \text{from } \tau = \tau_{f,3} & \text{to } \tau = \tau_{f,3} + \tau_{s,3}, \\ \text{from } \tau = \tau_{f,3} + \tau_{s,3} & \text{to } \tau = (\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{f,3}, \\ \dots & \dots \\ \text{from } \tau = (n-1)(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{f,3} & \text{to } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}), \\ \text{from } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) & \text{to } \tau = n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}. \end{array} \right.$$

So, we get the following relation for the average capacity:

$$(19) \quad S_m = \frac{1}{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}} \left\{ \sum_{l=1}^n \left[\int_{(l-1)(\tau_{f,3} + \tau_{s,3})}^{(l-1)\tau_{f,3} + \tau_{s,3} + \tau_{f,3}} S_I(\tau) d\tau + \int_{(l-1)(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{f,3}}^{l(\tau_{f,3} + \tau_{s,3})} S_{II}(\tau) d\tau \right] + \int_{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3})}^{n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}} S_{III}(\tau) d\tau \right\},$$

where S_I , S_{II} , S_{III} are the current capacity of the plant when it runs with evaporation units 1, 2 and 3 or with 1 and 2 or with 1 and 3.

For the calculation of the average steam consumption and the average entering solution flow rate we get equations similar to the above.

The *Unit Cost of the Product* is given by

$$(20) \quad PC = \frac{\text{Total Expenses During an Operating Cycle}}{\text{Total Quantity of Product Obtained During an Operating Cycle}}.$$

For total expenses during an operating cycle we get:

$$(21) \quad C_c = n\tau_{f,3}(C_{m,I} + C_{ee,I} + C_{ar,I}) + n\tau_{s,3}(C_{m,II} + C_{ee,II} + C_{ar,II}) + \\ + \tau_{s,2}(C_{m,III} + C_{ee,III} + C_{ar,III}) + C_{inv}[n(\tau_{f,3} + \tau_{s,3}) + \tau_{s,2}] + \\ + C_{m,p}S_{0,c} + C_{ab}D_{1,c},$$

where: $C_{m,I}$, $C_{m,II}$, $C_{m,III}$ — the labour cost during the situation I, II or III (s. Fig. 2), in cost units/s; $C_{ee,I}$, $C_{ee,II}$, $C_{ee,III}$ — the expenses for electrical energy consumed in situation I, II or III, in cost units/s; $C_{ar,I}$, $C_{ar,II}$, $C_{ar,III}$ — the expenses for cooling water consumed in situation I, II or III, in cost units/s; C_{inv} — the depreciation of the investments for plant and equipment, in cost units/s; $C_{m,p}$ — the cost of the raw material (entering solution), in cost units/kg of entering solution; C_{ab} — the cost of the heating steam, in cost units/kg of heating steam; $S_{0,c}$ — the total amount of the entering solution consumed during an operating cycle, in kg solution/cycle; $D_{1,c}$ — the total amount of the heating steam consumed during an operating cycle, in kg steam/cycle.

The *Annual Net Profit* measured in cost units/year, is given by:

$$(22) \quad \text{Ben} = \text{Annual Income} - \text{Annual Expenses} = (PV - PC) S_m n_z 86,400$$

where: PV — the selling price of the product, in cost units/kg; PC — the unit cost of the product, in cost units/kg; S_m — the average capacity of the plant, in kg/s; n_z — the number of the work days in a year.

All these three objective function depend on $\tau_{f,i}$ and $\tau_{s,i}$ ($i = 1, 2, 3$).

8. The Optimization Problem

It is necessary to find the optimal policy for the operation of the multi-effect evaporator system, which means, in this case, to find $\tau_{f,i}^{\text{opt}}$ and $\tau_{s,i}^{\text{opt}}$ for $i = 1, 2, 3$, so, that the chosen objective function will be optimized.

Assuming that the length of the cleaning time for each evaporator is a given constant, $\tau_{s,i} = \tau_{s,i,g} = \text{const.}$, and according to the initial premises 1 and 6, the decision variables are, in our case, $\tau_{f,3}$ and n . The optimal values of $\tau_{f,2}$ will be given by

$$(23) \quad \tau_{f,2}^{\text{opt}} = n^{\text{opt}} (\tau_{f,3}^{\text{opt}} + \tau_{s,3}).$$

Here n is a positive integer and is limited by the restriction which we gave earlier.

According to this consideration we used for optimization a search method „exhaustive enumeration“ [13] for the variable n ; for each considered n , the $\tau_{f,3}^{\text{opt}}$ is found using a search optimization subroutine called PPTRN (PATTERN) developed by the Computer Laboratory, Ch. E., LSU, USA [10].

9. The Obtained Results

The *Maximum Value for Average Capacity*, S_m^{max} , has been found for $n^{\text{opt}} = 1$ and $\tau_{f,3}^{\text{opt}} = 0$, as we already expected (Fig. 4). The multi-effect evaporator system will run all the time with two stages only, the third

Ungureanu a. I. Curievici

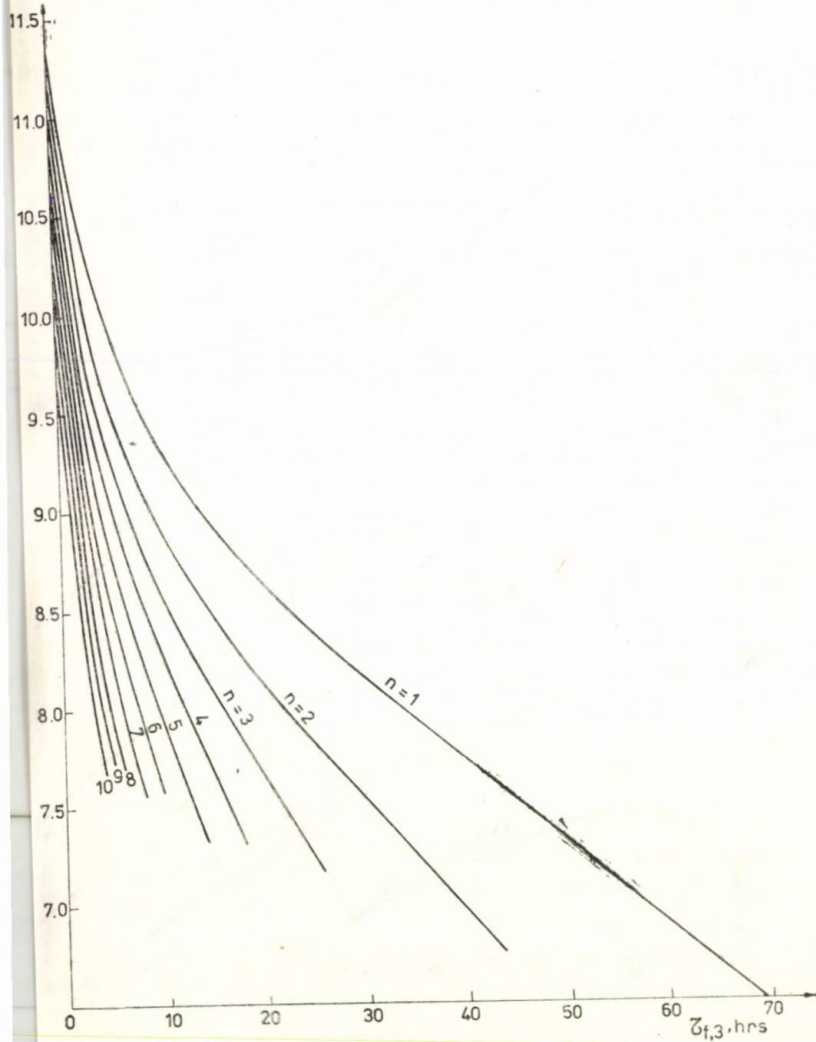


Fig. 4. — The Variation of the Average Capacity.

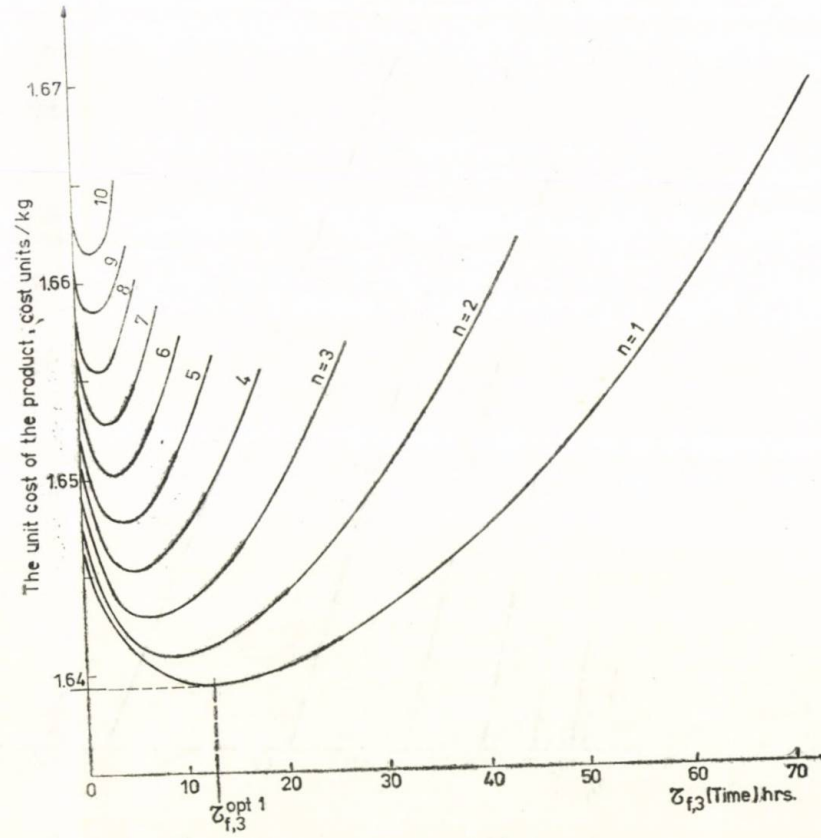


Fig. 5. — The Variation of the Unit Cost of the Product.

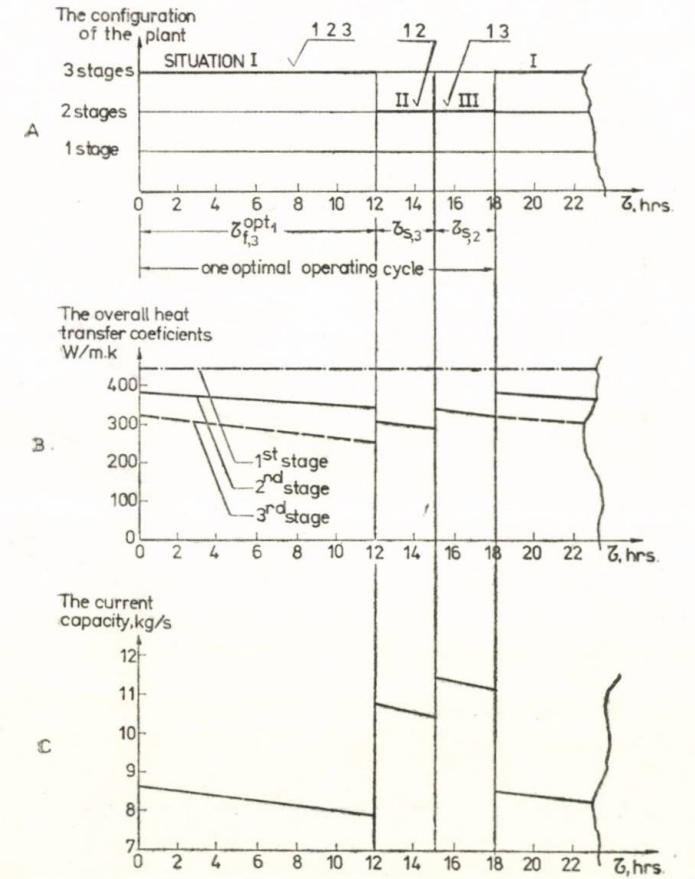


Fig. 6. — The Optimal Policy and the Behaviour of the Plant at the Optimum Point.

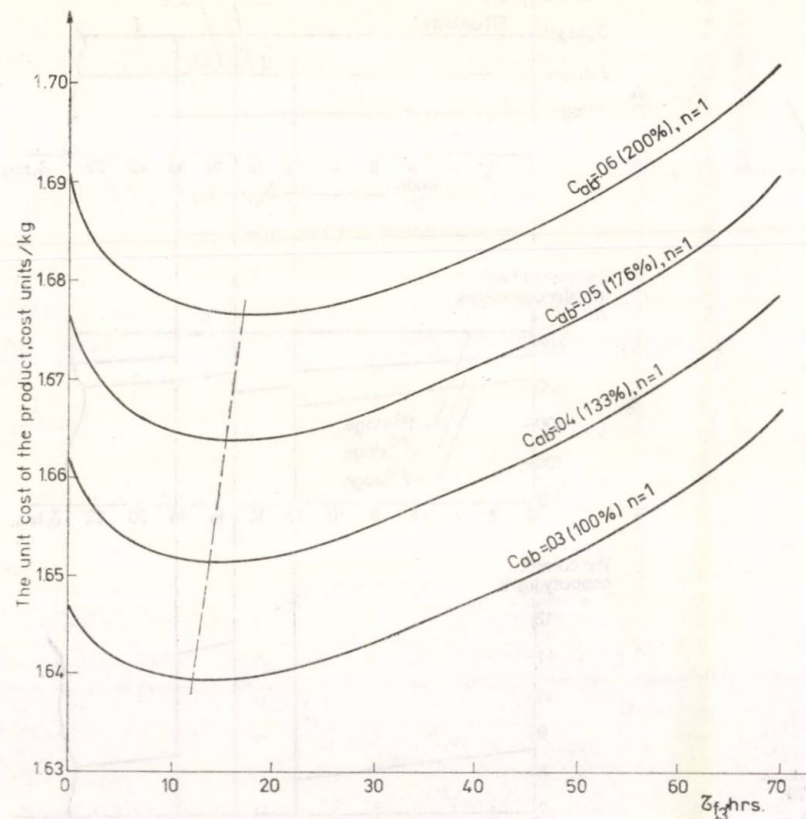


Fig. 7. — The Variation of the Unit Cost of the Product when the Cost of the Steam Increases.

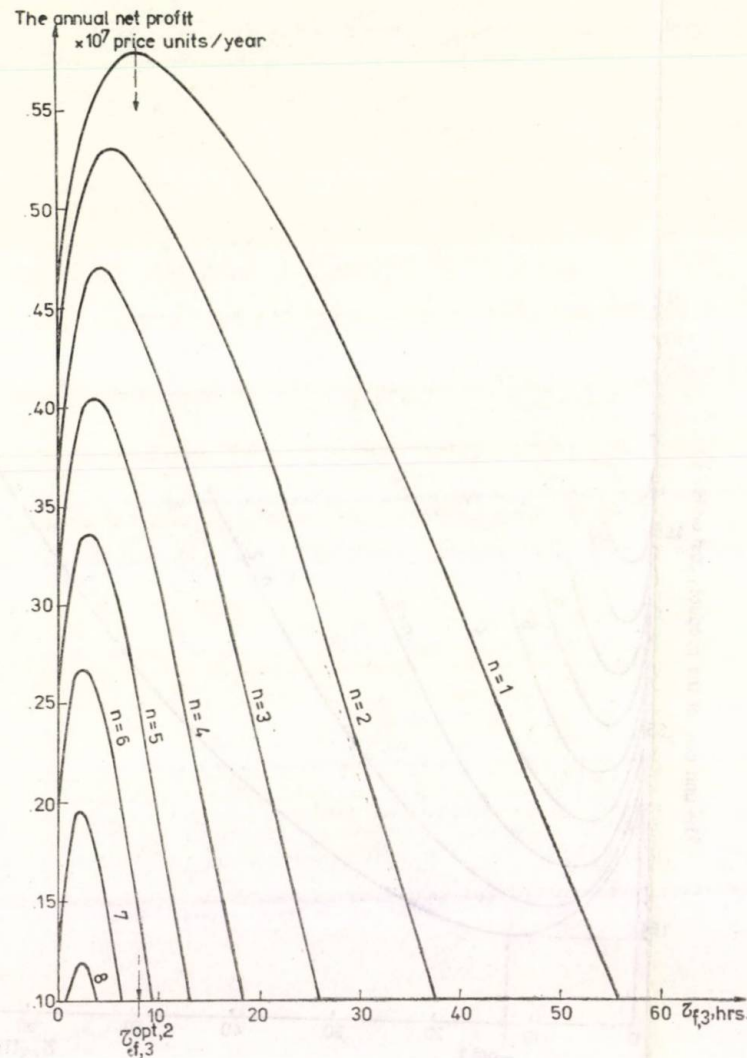


Fig. 8. — The Variation of the Annual Net Profit.

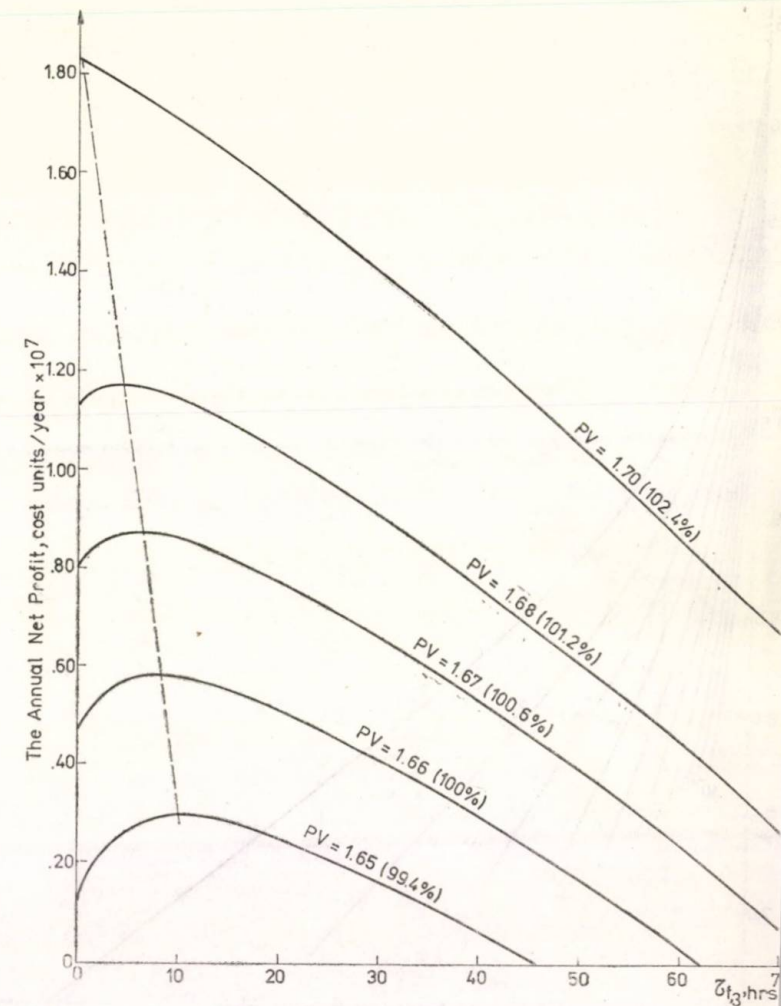


Fig. 9. — The Variation of the Annual Net Profit when the Selling Price Varies (for $n = 1$).

one being used for the replacement of the second stage when this needs to be cleaned. In this case, as is well known, the heating steam consumption is a maximum too and therefore the cost of the product is high.

For the *Unit Cost of Product* we have obtained the results shown in Fig. 5. As we see, the minimum of the unit cost of product is given by the optimal policy: $n^{\text{opt}} = 1$ and $\tau_{f,3}^{\text{opt}} = \tau_{f,3}^{\text{opt},1}$. For the same $\tau_{f,2}$, the unit cost of the product will be higher as n is larger. Therefore, the optimum operation cycle of the evaporation plant will be as shown in Fig. 6 A. For this strategy of operation the overall heat transfer coefficients and the current capacity of the plant will vary, during an operating cycle, as shown in Fig. 6 B and 6 C.

It is interesting to see what happens to the optimal operating policy and to minimum unit cost of the product when the unit cost of heating steam increases („energy crisis“). Fig. 7 shows the variation of the unit cost of product for $n = n^{\text{opt}} = 1$ and the unit cost of heating steam = 100%, 133%, 166%, 200%. For the same $n = n^{\text{opt}} = 1$, the higher unit cost of the heating steam, the longer the length of $\tau_{f,3}^{\text{opt}}$.

The variation of the *Annual Net Profit* is shown in Fig. 8. The optimal policy which maximizes the annual net profit is $n^{\text{opt}} = 1$ and $\tau_{f,3}^{\text{opt}} = \tau_{f,3}^{\text{opt},2}$. The observations made for optimal policy which minimizes the unit cost of product are valid here, too.

Because the total annual net profit depends on the unit cost of product, on the capacity of the plant and on the selling price together, usually we get $\tau_{f,3}^{\text{opt},2} \neq \tau_{f,3}^{\text{opt},1}$.

It is also interesting to see how the optimal operating policy and the maximum annual net profit varies when the selling price of the product varies. These variations are shown in Fig. 9.

Received, January 10, 1977

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Chemical Engineering

REFERENCES

1. Curievici I., Ungureanu Șt., St. și Cerc. Chim., Acad. R.S.R., **20**, 491 (1972).
2. Фетисов С. Л., Вотинцева Т. И., Дубнов В. Я., Хим. Пром., **45**, 769 (1969).
3. Skelland A. H. P., Brit. Chem. Eng., **8**, 242 (1963).
4. Жутиков В. А., Хим. Пром., **35**, 71 (1959).
5. Peters M. S., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y.-Toronto-London, 1958, **45**, 147-149.
6. Радун Д. В., Левачев А. Г., Лютиков Ю. А., Хитров Б. В., Хим. Пром., **45**, 693 (1969).
7. Ungureanu Șt., Curievici I., Rev. Chim. (București), **2**, 148 (1977).
8. Ungureanu Șt., Curievici I., Rev. Chim. (București), **7** (1977).
9. Curievici I., Ungureanu Șt., Rev. Chim. (București), **8**, 689 (1976).
10. Ungureanu Șt., *Studiul optimizării instalației de evaporare a hidroxidului de natriu*. Ph. D. Thesis, Polytechnic Inst., Jassy, Romania, 1975.
11. Таубман Е. И., *Расчет и моделирование выпарных установок*. Изд. Химия, М. 1970.
12. McCabe W. L., Robinson C. S., Ind. Eng. Chem., **16**, 478 (1924).
13. Wilde D. J., Beightler C. S., *Foundation of Optimization*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1967, 16.

EXPLOATAREA ECONOMICĂ OPTIMALĂ A UNEI INSTALAȚII DE EVAPORARE CU TREI ETAJE

(Rezumat)

Se determină strategia optimă de exploatare a unei instalații multietajate de evaporare cu exemplificare la o instalație de concentrare a soluțiilor de hidroxid de sodiu. Drept funcții obiectiv au fost luate, pe rând, productivitatea (maximizare), prețul de cost (minimizare), beneficiul net (maximizare). Variabilele de decizie luate în considerare sînt duratele de funcționare efectivă a etajelor între două spălări succesive. În scopul determinării modelului matematic al funcțiilor obiectiv (rel. (19)...(22)), au fost elaborate modelele matematice ale unui evaporator (rel. (7)) și ale variației în timp a coeficienților totali de transfer de căldură. În final este analizată comportarea instalației în jurul optimumului precum și influența creșterii prețului de cost al aburului și a prețului de vânzare al produsului, asupra politicilor optime.

CALCULUL TERMOTEHNIC AL UNUI CUPTOR ROTATIV, FOLOSIND CA MATERIE PRIMĂ CARBONATUL DE CALCIU PRECIPITAT, DEȘEU DIN INDUSTRIA SODEI

DE

IOLANDA ENESCU și PETRU ANDRIEȘ

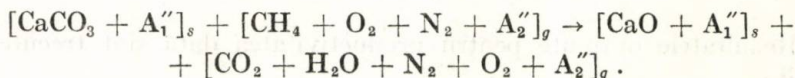
1. Există, după cum se știe, mari cantități de carbonat de calciu deșeu, rezultat fie din instalațiile de clasare pentru cuptoarele verticale de var (calcarul subgabarit), fie din industria sodei (carbonatul de calciu precipitat). Ca urmare a creșterii producției de sodă prin metoda chimică, cantitățile de carbonat de calciu precipitat s-au mărit considerabil. Se impune valorificarea acestora și, în consecință, realizarea instalațiilor adecvate pentru prelucrarea carbonatului.

În lucrarea de față se efectuează calculul termotehnic al unui cuptor rotativ de mare productivitate pentru descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat (160 t/zi nămol de carbonat de calciu).

2. Analiza datelor din literatură privind cuptoarele rotative [1]...[4] și condițiile de descompunere a carbonatului de calciu precipitat [5] precum și rezultatele obținute din analiza funcționării cuptoarelor existente de mică productivitate (C.C.H. Suceava) au furnizat datele necesare calculului de bilanț și dimensionare a cuptorului.

3. Procesul de descompunere a carbonatului de calciu precipitat este de tipul absorbție—reacție—formare și creștere de germeni. Încălzirea se efectuează cu gaze de ardere provenite din arderea gazului metan.

Ecuatia caracteristică a procesului este de forma :



Pe baza acestora s-au stabilit ecuațiile de bilanț de materiale și termic (tabelul 1 și 2).

Prin rezolvarea ecuațiilor de bilanț termic pentru productivitatea impusă s-a determinat consumul de combustibil necesar ($m_{\text{CH}_4}^0$), care înlocuit în ecuațiile de bilanț a condus la valorile reale ale termenilor de bilanț.

4. Calculul cuptorului rotativ a fost efectuat în două etape : a) în prima etapă s-a realizat predimensionarea [2], [3] ; b) în a doua etapă s-a trecut la verificarea pe bază de calcul termotehnic [2], [4].

Predimensionarea a fost efectuată luând ca valori orientative indicii constructivi ai cuptoarelor rotative în funcțiune.

Tabelul 1

Bilanț de materiale

Component	Mărimi intrate	Mărimi ieșite
CaCO_3	$m_{\text{CaCO}_3}^0$	$m_{\text{CaCO}_3} = m_{[\text{I}]_s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 (1 - \eta_{\text{CaCO}_3})$
CaO	m_{CaO}^0	$m_{\text{CaO}} = \frac{m_{[\text{I}]_s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaCO}_3}} \eta_{\text{CaCO}_3}$
H_2O	$m_{\text{H}_2\text{O}}^0$	$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{[\text{I}]_s}^0 \bar{X}_{\text{H}_2\text{O}}^0 \eta_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{2m_{\text{CH}_4}^0 M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_4}} \eta_{\text{CH}_4}$
CO_2	$m_{\text{CO}_2}^0$	$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{[\text{I}]_s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} \eta_{\text{CaCO}_3} + \frac{m_{\text{CH}_4}^0 M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CH}_4}} \eta_{\text{CH}_4}$
Aer	$m_{\text{O}_2}^0$	$m_{\text{O}_2} = m_{\text{O}_2}^0 - \frac{2m_{\text{CH}_4}^0 M_{\text{O}_2}}{M_{\text{CH}_4}} \eta_{\text{CH}_4}$
	$m_{\text{N}_2}^0$	$m_{\text{N}_2} = m_{\text{N}_2}^0$
CH_4	$m_{\text{CH}_4}^0$	$m_{\text{CH}_4} = m_{\text{CH}_4}^0 (1 - \eta_{\text{CH}_4})$
A''	$m_{\text{A}''}^0$	$m_{\text{A}''} = m_{\text{A}''}^0$
$[\text{I}]_g$	$m_{[\text{I}]_g}^0$	$m_{T[\text{I}]_g} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{H}_2}$
$[\text{I}]_s$	$m_{[\text{I}]_s}^0$	$m_{T[\text{I}]_s} = m_{\text{CaO}} + m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{A}''}$
Total	m_T^0	$m_T = m_{T[\text{I}]_g} + m_{T[\text{I}]_s}$

Rezultatele obținute pentru productivitatea dată sînt trecute în tabelul 3.

Calculul termotehnic a fost efectuat ținînd seama de toate formele de schimb de căldură care au loc în cuptorul rotativ. Cuptorul a fost împărțit în zone potrivit modificărilor fizice și chimice suferite de material în lungul cuptorului. Dimensiunile rezultate au fost comparate cu cele obținute la predimensionare.

Înainte de a efectua calculul succesiv al lungimii zonelor, acestea s-au adoptat, respectîndu-se criteriile geometrice constructive de la cuptoarele similare, pentru a determina în primă aproximație pierderile de căldură în mediul înconjurător. Pentru calculul acestora, pe baza datelor din literatură [3], [4] se presupune că temperatura suprafeței exterioare a cuptorului în zona de decarbonatare este de 250°C, 220°C la capătul fierbinte și 60°C la ca-

Tabelul 2

Bilanțul termic

Călduri intrate	Călduri ieșite
$Q_{\text{CaCO}_3} = m_{[1]s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 \bar{C}_{p\text{CaCO}_3} t_i$	$Q_{\text{CaO}} = \frac{m_{[1]s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 M_{\text{CaO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} \eta_{\text{CaCO}_3} \bar{C}_{p\text{CaO}} t_f$
$Q_{A''} = m_{[1]s}^0 \sum \bar{X}_{A''}^0 C_{pA''} t_i$	$Q_{\text{CaCO}_3} = m_{[1]s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 (1 - \eta_{\text{CaCO}_3}) \bar{C}_{p\text{CaCO}_3} t_f$
$Q_{\text{H}_2\text{O}} = m_{[1]s}^0 \bar{X}_{\text{H}_2\text{O}}^0 C_{p\text{H}_2\text{O}} t_i$	$Q_{A''} = m_{[1]s}^0 \sum \bar{X}_{A''}^0 \bar{C}_{pA''} t_f$
$Q_{\text{ardere}} = m_{\text{metan}}^0 q$	$Q_{\text{reacție}} = m_{[1]s}^0 \bar{X}_{\text{CaCO}_3}^0 \Delta_R H_{298}^0 \eta_{\text{CaCO}_3}$
$Q_{\text{CH}_4} = m_{\text{CH}_4}^0 \bar{C}_{p\text{CH}_4} t_i$	$Q_{[1]g} = (m_{\text{CO}_2} \bar{C}_{p\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2} \bar{C}_{p\text{H}_2} + m_{\text{O}_2} \bar{C}_{p\text{O}_2}) t_f + m_{\text{H}_2\text{O}} i_{\text{H}_2\text{O}}$
$Q_{\text{aer}} = m_{\text{aer}}^0 \bar{C}_{p\text{aer}} t_i$	$Q_p = \frac{1}{17} Q_{\text{intrat}}$
Total	Total

Tabelul 3

Rezultatele predimensionării cuptorului

L m	D_{ext} m	n rot/min	i %
92	3,2	0,7	3,0

pătul rece al cuptorului. Se presupune de asemenea că temperatura variază liniar. Temperaturile materialului la limitele zonelor, care determină modificările fizice și chimice ale materialului pe intervalul respectiv, sînt cunoscute.

Rezultatele obținute sînt redată în fig. 1.

S-a trecut apoi la calculul temperaturii gazelor la limita zonelor. Temperatura gazelor la ieșirea din cuptor fiind cunoscută, calculul a debutat cu capătul rece al cuptorului.

S-a calculat cantitatea totală de căldură cedată de curentul de gaze pe zone, ținînd seama de cantitatea de căldură care trebuie transmisă materialului.

Ținînd seama de căldura cedată de gaze, s-a calculat entalpia gazelor și, prin încercări, temperatura gazelor la limita fiecărei zone.

Calculul lungimii zonelor a fost efectuat prin corelarea ecuațiilor de bilanț termic cu ecuațiile de transfer de căldură [4] pentru fiecare zonă, utilizînd relația cunoscută :

$$(1) \quad L = G \frac{Q}{Q_m^e}, \text{ [m]}$$

în care : G — productivitatea cuptorului, [kg var/oră], Q — cantitatea de căldură care trebuie transmisă în zonă și care rezultă din bilanțul termic, [kcal/kg var.] Q_m^e — cantitatea de căldură efectiv primită de material pe zonă și care rezultă din calculul transferului de căldură pe zonă, [kcal/m h].

În calculul termenului Q_m^e , pentru fiecare zonă s-a ținut seama de totalitatea formelor de transfer de căldură în cuptorul rotativ.

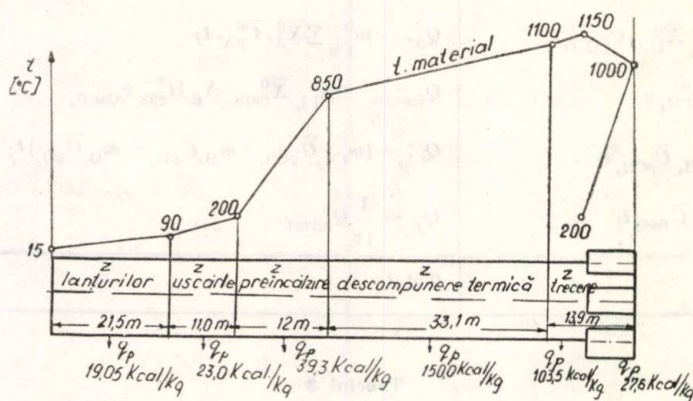


Fig. 1. — Curba de ardere a materialului; lungimea provizorie a zonelor; pierderile de căldură provizorii în mediul exterior.

În prealabil s-a determinat temperatura căptușelii din ecuația de bilanț [1], [6] :

$$Q_{gc}^r + Q_{gc}^{cv} = Q_{cm}^r + Q_{cm}^e + Q_p.$$

S-au calculat expresiile cantităților de căldură transmise de la gaze la căptușeală și de la căptușeală la material, care apoi înlocuite în ecuațiile de echilibru termic au condus la o ecuație de gradul patru în T_c de forma :

$$T_c^4 + BT_c - D = 0,$$

cu B și D avînd expresii cunoscute. Rezultatele sînt redată în fig. 3.

Cunoscînd temperatura căptușelii s-a calculat cantitatea de căldură efectiv primită de material (Q_m^e) și din relația (1) s-a determinat lungimea zonelor cuptorului, exceptînd zona de trecere și răcire.

Rezultatele obținute pentru productivitatea impusă sînt conținute în tabelul 4.

Lungimea zonei V s-a calculat prin analogie cu situația de la cup-toarele de clincher, zona de trecere fiind formată dintr-o subzonă de definitivare a decarbonării și o subzonă de prerăcire a varului.

Cunoscând temperatura exactă a căptușelii s-au determinat temperatura tubului exterior (fig. 3) și pierderile de căldură în mediul înconjurător. Pe baza datelor de bilanț termic și transfer de căldură s-au determinat randamentul termic al cuptorului ($\eta = 60,5\%$) și coeficientul de uniformitate al încălzirii materialului ($K = 0,84$).

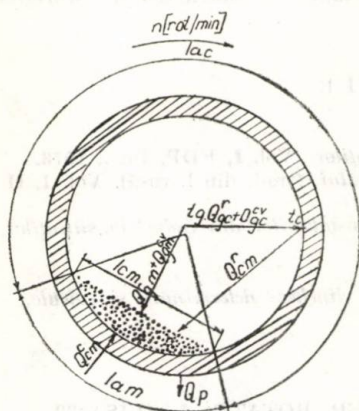


Fig. 2. — Schimbul de căldură în cuptorul rotativ; Q_{gc} — căldura transmisă de la gaze la căptușeală prin radiație, [kcal/m h], Q_{gc}^{cv} — căldura transmisă de la gaze la căptușeală prin convecție, [kcal/m h], Q_{gm}^r — căldura transmisă de la gaze la material prin radiație, [kcal/m h], Q_{gm}^{cv} — căldura transmisă de la gaze la material prin convecție, [kcal/m h], Q_{cm}^c — căldura transmisă de la căptușeală la material prin conducție, [kcal/m h], Q_p — căldura pierdută în mediul exterior prin radiație și convecție, [kcal/m h].

Tabelul 4
Căldură efectiv primită de material prin toate formele de transfer (kcal/m h)

Zona	II	III	IV
Mărimea			
Q_{cm}^c	18 100	25 600	19 850
Q_{cm}^r	8 450	15 000	18 000
Q_{gm}^{cv}	242	1 995	795
Q_{gm}^r	27 250	36 800	17 350
Q_{cm}^c	54 042	79 195	56 095

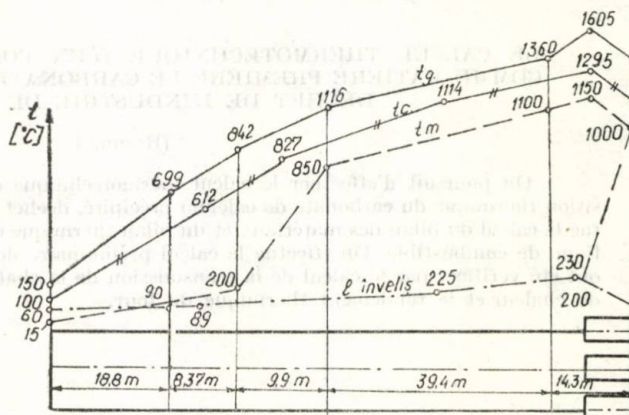


Fig. 3. — Repartiția temperaturii de-a lungul zonelor; pierderile de căldură în exterior și lungimea exactă a zonelor.

Concluzii

1. Pe baza datelor din literatură și a cercetărilor experimentale proprii s-au stabilit valorile principalelor mărimi necesare efectuării bilanțurilor de materiale și termic precum și a dimensionării termotehnice a unui cuptor rotativ de var, utilizînd ca materie primă carbonatul de calciu precipitat, deșeu din industria sodei.

2. S-au întocmit bilanțurile de materiale și termic stabilindu-se consumul specific de combustibil.

3. S-a efectuat predimensionarea cuptorului și s-au verificat prin calculul schimbului de căldură pe zone, dimensiunile rezultate în prima etapă de calcul, determinîndu-se valorile lor exacte.

4. S-au determinat pierderile de căldură în mediul ambiant, randamentul termic al cuptorului și coeficientul de uniformitate al încălzirii materialului.

Primită la 22 septembrie 1976

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor
anorganice și a materialelor de construcții

BIBLIOGRAFIE

1. Anselm W., Zement-Kalk-Gips, 10 (1953).
2. Beilich E. ș.a., *Utilaje și cuptoare în industria silicaților*. Vol. I, EDP, Buc., 1973.
3. Hodorov E. I., *Cuptoare folosite în industria cimentului*, (trad. din l. rusă). Vol. I, II, ESAC, Buc., 1954.
4. Ghinzburg B. D., ș. a., *Calcul termotehnice ale instalațiilor din industria silicaților*, (trad. din l. rusă). ESAC, Buc., 1954.
5. Leonte C. ș. a., *Rev. de Chimie*, 25, 10 (1974).
6. Popescu C., *Controlul funcționării cuptoarelor de clincher—determinări și calcule*. I.C.P.D.I.L.A., Buc., 1974.

LE CALCUL THERMOTECHNIQUE D'UN FOUR ROTATIF UTILISANT COMME MATIÈRE PREMIÈRE LE CARBONATE DE CALCIUM PRÉCIPITÉ, DÉCHET DE L'INDUSTRIE DE LA SOUDE

(Résumé)

On poursuit d'effectuer le calcul thermotechnique d'un four rotatif pour la décomposition thermique du carbonate de calcium précipité, déchet de l'industrie de la soude. On effectue le calcul du bilan des matériaux et du bilan thermique et on établit la consommation spécifique de combustible. On effectue le calcul préliminaire des dimensions; les valeurs obtenues ont été vérifiées par le calcul de la transmission de la chaleur. On détermine, aussi, les pertes de chaleur et le rendement thermique du four.

PYRIDAZINIUM-YLURES

VIII. LA RÉACTION DE LA 3-METHOXY-6-CLORO PYRIDAZINE AVEC
LE BROMURE DE PHÉNACYLE

PAR

MAI VAN TRI, MAGDA PETROVANU et I. DRUȚĂ

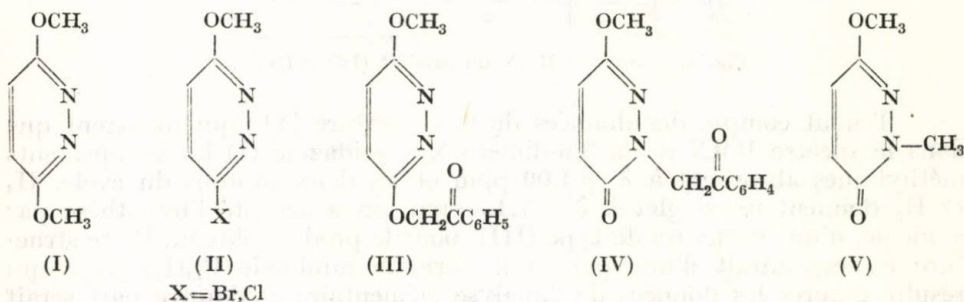
1. Introduction

Dans des travaux antérieurs [1]...[5] on a étudié certains aspects concernant l'obtention et la réactivité de quelques 3-aryl-pyridazinium-ylures. On a constaté que les 3-arylpriidazines ne peuvent engendrer des ylures stables que si certaines particularités structurales sont respectées.

Dans le présent travail on décrit le comportement de quelques alkoxy-pyridazines dans la réaction avec le bromure de phénacyle.

2. Résultats et discussions

Dans le but d'obtenir de sels de cycloimmoniums dans la classe des alkoxy-pyridazines nous avons étudié la réaction de la 3,6-diméthoxypyridazine (I), 3-méthoxy-6-bromo-pyridazine (II, X = Br) et 3-méthoxy-6-chloro-pyridazine (II, X = Cl) avec le bromure de phénacyle.



On a constaté, par voie expérimentale, que ni la 3,6-diméthoxy-pyridazine (I), ni la 3-méthoxy-6-bromo-pyridazine (II, X = Br) ne sont pas capables de fournir des sels quaternaires d'ammonium avec le bromure de phénacyle malgré les différentes conditions expérimentales utilisées. On retrouve toujours les réactants inchangés.

Par contre, en effectuant la réaction entre la 3-méthoxy-6-chloro-pyridazine (II, $X=Cl$) avec le bromure de phénacyle dans différents solvants (acétone, benzène, chlorure de méthylène, chloroforme) on observe une réaction à la suite de laquelle on obtient une solution faiblement colorée en jaune qui en contact avec des agents basiques (triéthylamine, carbonate de potassium) se colore en rouge, la couleur devenant plus accentuée par conservation de la solution à la température ambiante.

Par évaporation de cette solution à sec on obtient un produit solide qui, après recristallisation dans l'alcool éthyliques, se présente sous forme de cristaux jaunes à point de fusion $144^{\circ}\dots145^{\circ}C$. On a observé que la réaction peut se produire aussi sans l'intervention d'une base, mais dans ce cas le rendement diminue; il est très probable que, dans ce cas, la 3-méthoxy-6-chloro-pyridazine, grâce à son caractère basique, peut extraire l'acide bromhydrique du sel quaternaire d'ammonium partiellement formé.

Les analyses élémentaires du produit obtenu ont révélé un cours inattendu de la réaction car elles ne correspondent ni à un sel de cycloimmonium (VI), ni à l'ylure (VII). Les analyses ne sont compatibles ni avec la formation de produits d'inactivations analogues à ceux obtenus à partir d'autres ylures [1], [6]...[11].

Le spectre RMN du produit obtenu, dans le $CDCl_3$ (fig. 1), montre un singlet à $\delta = 3,76$ ppm qui correspond à 3 protons, un singlet pour 2 protons à $\delta = 5,45$ ppm, un singlet correspondant à 2 protons à $\delta = 6,95$ ppm et un multiplet à $\delta = 7,40\dots8,20$ ppm correspondant à 5 protons.

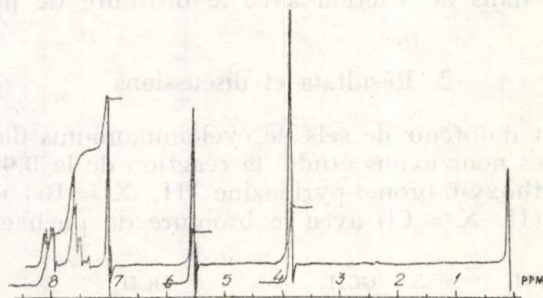


Fig. 1. — Spectre RMN du produit (IV) ($CDCl_3$).

Tenant compte des données de la littérature [11] qui montrent que dans le spectre RMN de la 3,6-diméthoxy-pyridazine (I) les groupements méthyliques absorbent à $\delta = 4,00$ ppm et les deux protons du cycle, H_4 et H_5 donnent un singlet à $\delta = 7,15$ ppm, on a accepté l'hypothèse par analogie, d'une structure de type (III), pour le produit obtenu. Cette structure correspondrait d'une part à la formule minimale $C_{13}H_{12}O_3N_2$, qui résulte d'après les données de l'analyse élémentaire et d'autre part serait en accord avec le spectre RMN, particulièrement en ce qui concerne l'identité magnétique des protons H_4 et H_5 ($\delta = 6,95$ ppm). Tous ces faits nous ont conduit premièrement vers l'idée d'une structure symétrique (III).

Cependant la différence assez marquée entre $\delta = 4,00$ ppm et $\delta = 3,76$ ppm correspondant aux protons des groupements OCH_3 dans (I) et (III) dénote un blindage (écranage) d'une grandeur nonjustifiée de ces

derniers. Ceci pourrait être dû à une décroissance de l'aromaticité du hétérocycle, ce qui permet à prendre en considération la possibilité d'une structure (IV) isomère à (III) pour le produit en cause.

Afin de pouvoir choisir entre les structures (III) et (IV) on a enregistré le spectre IR du produit, en tenant compte du fait que la structure (IV) possède, en dehors du groupement carbonyle benzoylique, commun aux deux structures (III) et (IV), un groupement carbonyle „pyridazonique“.

En effet, le spectre IR (fig. 2) met en évidence deux bandes intenses entre 1 600 et 1 700 cm^{-1} , à savoir : une bande intense à 1 690 cm^{-1} et une autre, très intense, à 1 660 cm^{-1} .

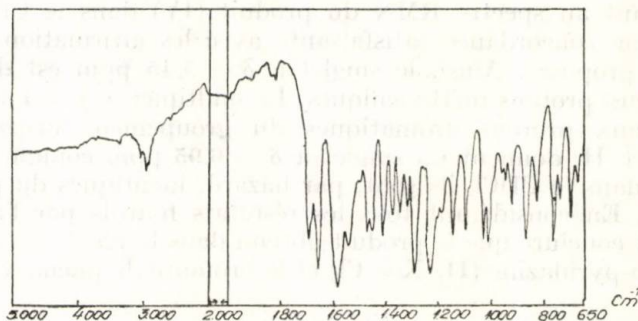


Fig. 2. — Spectre IR du produit (IV).

La bande à 1 690 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration du groupement carbonyle cétonique qui existe d'ailleurs dans les deux structures proposées. La bande à 1 660 cm^{-1} , par contre, ne peut être attribuée qu'au groupement carbonyle „pyridazonique“ comme dans le produit (IV) ; cette conclusion est basée aussi sur le fait que tant dans le spectre IR de la 3,6-diméthoxypyridazine (v. partie expérimentale), que dans celui de l'acétophénone, il n'existe aucune bande intense à $\nu = 1\ 600 \dots 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$.

Il résulte que le produit obtenu a la structure (IV) et pas la structure (III).

Pour vérifier l'hypothèse admise on a enregistré le spectre RMN du produit dans le DMSO, tenant compte de l'effet accentué de solvant produit par ce dernier dans la spectroscopie RMN. Le spectre obtenu (fig. 3) confirme l'exactitude des considérations ci-dessus.

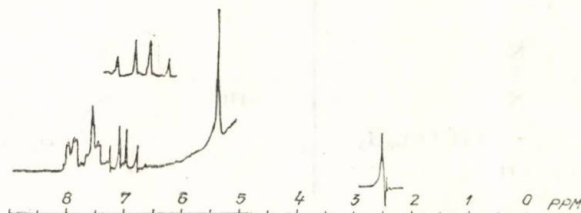


Fig. 3. — Le spectre RMN du produit (IV) dans le DMSO.

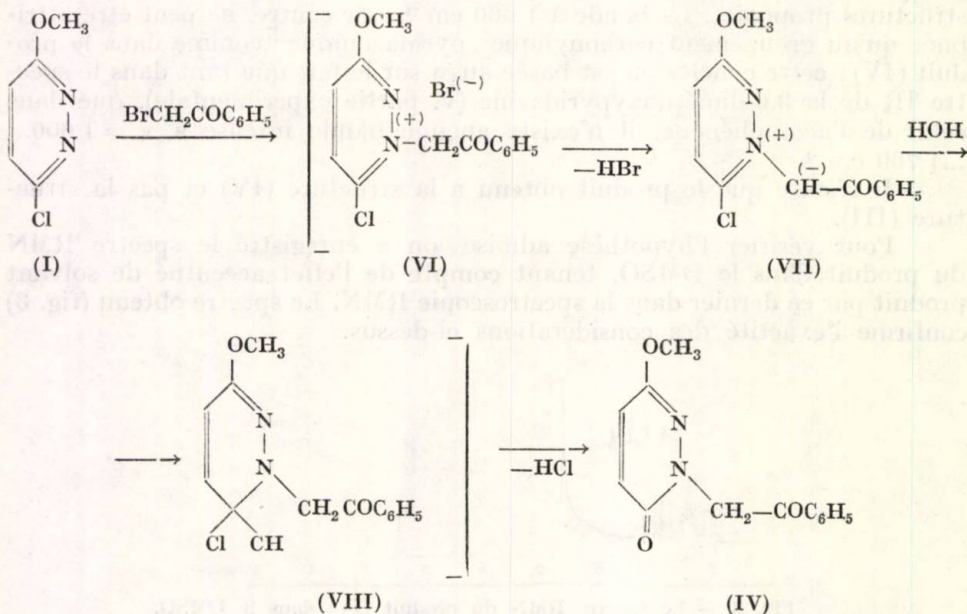
Ainsi, à $\delta = 7,2...8,10$ ppm on remarque des signaux qui par leurs formes et positions correspondent au groupement benzoyle. À $\delta = 7,15$ ppm on observe un doublet ($J = 9$ Hz) et à $\delta = 6,88$ ppm il y a aussi un doublet ($J = 9$ Hz).

On peut voir facilement que seulement le produit (IV) peut fournir de tels signaux et donc le doublet à $\delta = 7,15$ ppm peut être attribué au proton H_4 et celui à $\delta = 6,88$ ppm, au proton H_5 .

Les résultats acquis sont en concordance avec ceux obtenus par Katritzky [11] qui montre que les protons H_4 , respectivement H_5 , dans la 1-méthyl-3-méthoxy-6-pyridazone (V) donnent des doublets à $\delta_{H_4} = 7,16$ ppm et $\delta_{H_5} = 6,91$ ppm, avec une constante de couplage $J = 9$ Hz.

Revenant au spectre RMN du produit (IV) dans le $CDCl_3$ on peut remarquer une concordance satisfaisante avec les affirmations concernant la structure proposée. Ainsi, le singlet à $\delta = 5,45$ ppm est dû à la résonance des deux protons méthyléniques. Le multiplet à $\delta = 7,40...8,20$ ppm correspond aux protons aromatiques du groupement benzoyle. Les protons H_4 et H_5 donnent un singlet à $\delta = 6,95$ ppm comme conséquence du fait que dans le $CDCl_3$ ils sont, par hasard, identiques du point de vue magnétique. En considérant tous les résultats fournis par l'analyse spectrale on peut conclure que le produit obtenu dans la réaction entre la 3-méthoxy-6-chloro-pyridazine (II, $X = Cl$) et le bromure de phénacyle a la structure (IV).

La formation du produit (IV) implique un processus inattendu. Tenant compte des conditions dans lesquelles a lieu la réaction on propose le mécanisme réactionnel suivant :



On suppose que dans la première étape a lieu la formation du sel de cycloimmonium (VI), non isolable, suivie par l'apparition d'un intermédiaire ylurique (VII) par suite du processus de déhydrohalogénéation du sel (VI); l'addition d'une molécule d'eau à l'ylure (VII) conduit, très probablement, à une pseudobase (VIII) qui par élimination d'acide chlorhydrique conduit au produit final (IV).

3. Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL AH 60 et les spectres IR, sur un appareil de type UNICAM SP-200 (KBr).

3-Méthoxy-6-chloro-pyridazine (I) a été obtenue en traitant la 3,6-dichloropyridazine avec le méthoxyde de sodium [10].

3,6-Diméthoxy-pyridazine (II) a été préparée conformément aux indications de Schmidt et Druey [12].

Spectre IR (KBr)¹⁾: 3 050 (f), 2 900 (f), 1 650 (f), 2 810 (f), 1 480 (i), 1 440 (f), 1 400 (i), 1 350 (f), 1 260 (i), 1 190 (s), 850 (m), 770 (m) cm^{-1} .

a) 1-Phénacyl-3-méthoxy-6-pyridazone (IV)

On dissout 1,28 g (10 mMol) de 3-chloro-6-méthoxy-pyridazine et 1,99 g (10 mMol) de bromure de phénacyle dans du benzène, on laisse au repos pendant 24 heures. On ajoute au mélange réactionnel 1,5 ml de triéthylamine; on chasse le solvant et recristallise le résidu dans de l'alcool éthylique. On obtient des cristaux prismatiques jaunes à p.f. 144°...145°C. Rd. 1,2...1,7 g (50...70%).

Analyse:	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$	C%	H%	N%
P.M. 244,3	Calculé	63,90	4,95	11,40
	Trouvé	64,10	4,84	11,32

Spectre IR (KBr): 1 690 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ cétonique; 1 660 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$ pyridazonique.

Spectre RMN (CDCl_3 , TMS): multiplet $\delta = 8,00$ ppm (2H, H *ortho* dans COC_6H_5); multiplet $\delta = 7,40\text{...}7,70$ ppm (3H, *mH* + *pH*), singlet $\delta = 6,95$ ppm (2H, H_4 + H_5), singlet $\delta = 5,45$ ppm (2H, CH_2), singlet $\delta = 3,76$ ppm (3H, OCH_3).

Spectre RMN dans le DMSO ($\delta = 2,50$ ppm): multiplet $\delta = 7,95$ ppm (2H, H *ore* *tho* dans COC_6H_5); multiplet $\delta = 7,40\text{...}7,70$ ppm (3H, *mH* + *pH*), doublet $\delta = 7,15$ ppm (1H, H_4), $J_{4,5} = 9$ Hz, doublet $\delta = 6,88$ ppm (1H, H_5), $J_{5,4} = 9$ Hz, singlet $\delta = 5,45$ ppm (2H, CH_2).

Reçue le 17 février 1976

Institut Polytechnique de Jassy,
Chaire de Chimie Organique et Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Ștefănescu E., Druță I., Rev. Roumaine de Chim., **16** 7, 1107 (1971).
2. Ștefănescu E., Druță I., Petrovanu M., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași, **XVIII**, s. IC, 165 (1972).
3. Ștefănescu E., Druță I., Petrovanu M., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași, **XIX**, s. IC, 175 (1973).
4. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bărboiu V., Rev. Roumaine Chim., 1975 (sous presse).
5. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bul. Inst. polit. Iași, **XXI** (XXV), 3-4, s. II, 53 (1975).
6. Kröhnke F., Zecher W., Chem. Ber., **95**, 1129 (1962).

¹⁾ f — faible, m — moyen, i — intense.

7. Petrovanu M., Sauciu A., Gabe I., Zugrăvescu I., Rev. Roumaine Chim., **14**, 1153 (1969).
8. Albrecht H., Foehlich I., Habermalz U., Kröhnke F., Tetrahedron Letters, **37**, 3649 (1967).
9. Caproșu M., Petrovanu M., Druță I., Zugrăvescu I., Bull. Soc. Chim. France, 1834 (1971).
10. Sauciu A., Druță I., Petrovanu M., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1789 (1971).
11. Katritzky A. R., Waring A. J., J. Chem. Soc., 1523 (1964).
12. Druet J., Meier K., Echenberger K., Helv. Chim. Acta, **37**, 121 (1954).

PIRIDAZINIU—ILIDE

VIII. Reacția 3-metoxi-6-cloro-piridazinei cu bromura de fenacil

(Rezumat)

Reacția 3-metoxi-6-cloro-piridazinei cu bromura de fenacil nu conduce la sarea cuaternară (VI) așa cum era de așteptat, ci la 1-fenacil-3-metoxi-6-piridazona (IV). Atribuirea structurii (IV) produsului format se face pe baza spectrelor IR și RMN și prin analogie cu datele din literatură. Se propune un mecanism pentru explicarea formării produsului.

RECHERCHES SUR LES BENZO(*f*)QUINOLÉINIUM-YLURES

I. SYNTHÈSE DE BENZO(*f*)QUINOLÉINIUM-YLURES

PAR

DO NHAT VAN, EUGENIA RUCINSCHI, I. DRUȚĂ et I. ZUGRĂVESCU

Membre correspondant de
l'Académie de la République
Socialiste de Roumanie

1. Introduction

Les N-ylures dérivées des composés N-hétéroaromatiques sont plus stables que les ammonium- ou immonium-ylures, grâce à l'extension de la charge cationique sur les noyaux aromatiques [1]. On observe toutefois une certaine différence entre les isoquinoléinium-ylures et les quinoléinium-ylures qui s'obtiennent difficilement et sont moins stables que les premières. On trouve la même situation si l'on compare la phthalazine à la quinoxaline, les sels de cette dernière diazine se transforment, en milieu basique, en pseudobases et pas en ylures [2].

Il paraît que la position de l'atome d'azote dans le cas de la quinoléine et celle des deux hétéroatomes dans le cas de la quinoxaline représentent un facteur structurel important en ce qui concerne la faible capacité de ces deux N-hétérocycles de former des N-ylures.

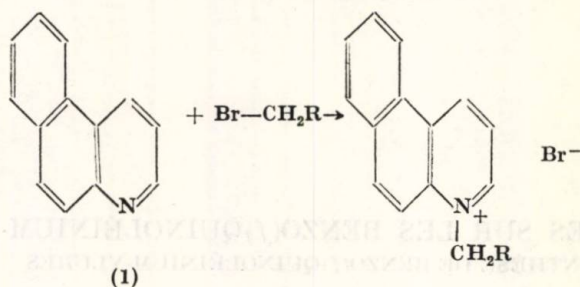
Pour préciser si ces différences de comportement sont dues aux facteurs d'ordre stérique ou à la constante de basicité, nous nous sommes proposés d'étudier la synthèse et la réactivité des ylures dérivés de la benzo(*f*)quinoléine.

2. Partie théorique

On observe, en comparaison à la quinoléine, que l'apparition d'un deuxième cycle benzénique condensé en position *f* à la molécule de quinoléine n'affecte, du point de vue stérique, ni la réactivité de l'hétéroatome ni la valeur de sa constante de basicité.

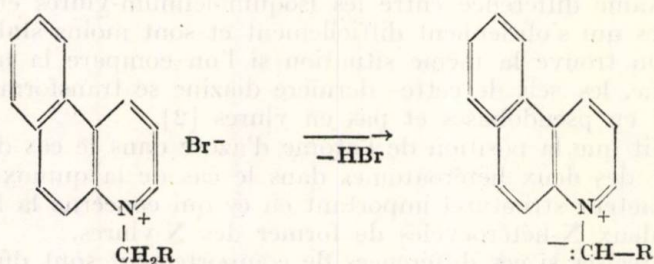
Par contre, on constate une différence entre la quinoléine et la benzo(*f*)quinoléine en ce qui concerne la stabilisation de la charge cationique par résonance, à savoir cinq structures polaires pour la quinoléine et sept pour la benzo(*f*)quinoléine.

Pour obtenir des benzo(*f*)quinoléinium-ylures à carbanions monosubstitués, on a préparé, dans une première étape, quatre sels quaternaires en utilisant les bromures de phénacyle et *p*.nitrophénacyle et les bromoacétates d'éthyle et de méthyle :



- (2) $R = -COC_6H_5$
 (3) $R = -COC_6H_4NO_2$ (p)
 (4) $R = -CO_2Et$
 (5) $R = -CO_2Me$

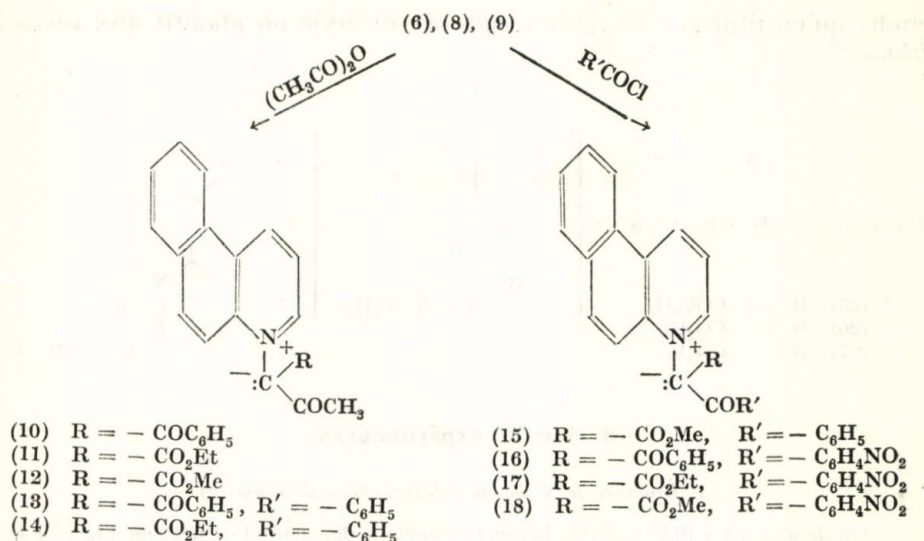
Par l'élimination de l'acide bromhydrique sous l'action des agents basiques, les sels conduisent aux benzo(f)quinoléinium-ylures :



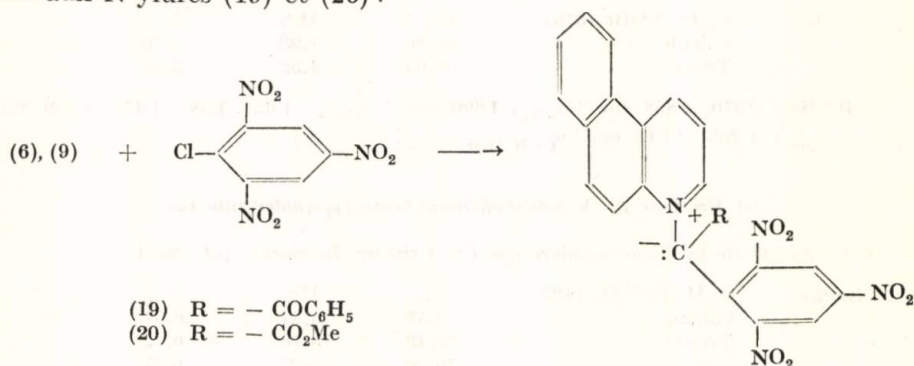
- (6) $R = -COC_6H_5$
 (7) $R = -COC_6H_4-NO_2$ (p)
 (8) $R = -CO_2Et$
 (9) $R = -CO_2Me$

Les N-ylures obtenus en solution de $CHCl_3$, CH_2Cl_2 et C_6H_6 sont, comme la plupart des ylures à carbanions monosubstitués dérivés des N-hétérocycles, peu stables et nonisolables [3,] [4]. Mais ils peuvent être utilisés *in situ* pour la synthèse des ylures à carbanion disubstitué ainsi que dans les réactions de cycloadditions, qui seront présentées dans deux travaux en cours de préparation.

Par des réactions d'acylations *in situ* effectuées sur les ylures (6), (8), (9) on a obtenu des benzo(f)quinoléinium ylures à carbanions disubstitués.

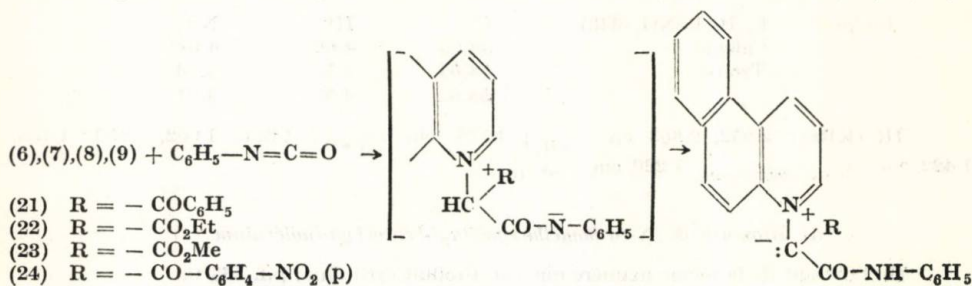


De même les ylures (6), (9), traités par le chlorure de picryle, conduisent aux N-ylures (19) et (20) :

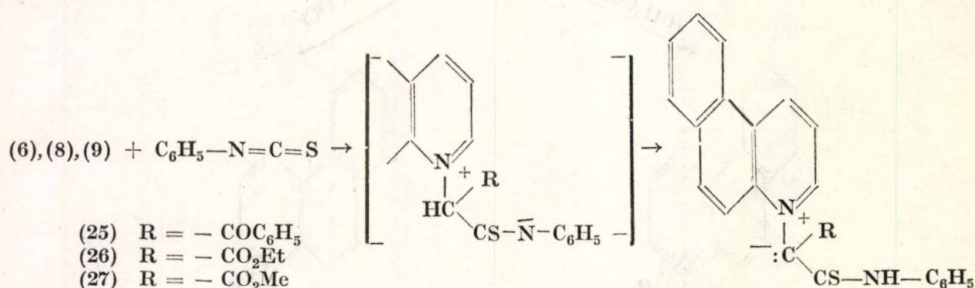


À l'exception de l'isoquinoléinium-benzoyl-picryl-méthylure [5], les produits (19) et (20) ne conduisent pas aux dérivés indoliséniques par l'élimination d'acide nitreux.

Par l'addition de l'isocyanate de phényle sur les ylures (6)...(9) on obtient, par transfert de proton 1-3, des nouveaux ylures stables (21)...(24) :



tandis qu'en utilisant l'isothiocyanate de phényle on aboutit aux produits (25)...(27) :



3. Partie expérimentale

a) Bromure de N-phénacyl-benzo(f)quinoléinium (2)

On dissout 1,8 g (0,01 mol) de benzo(f)quinoléine dans 20 ml de benzène anhydre et on mélange avec une solution de 2 g (0,01 mol) bromure de phénacyle dans 20 ml benzène. Après 48 heures on sépare le produit cristallin formé. P.f. 250°...251°C.

Analyse :	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NOBr}$ (378)	C%	H%	N%
	Calculé	66,36	4,23	3,70
	Trouvé	66,65	4,52	3,80

IR(KBr) : 2950, 2858 cm^{-1} ν_{CH_2} ; 1690 cm^{-1} $\nu_{\text{C}=\text{O}}$; 1621, 1582, 1458, 1359 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ aromatiques ; 1233, 1012 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ aromatiques .

b) Bromure de N-p.nitrophénacyl-benzo(f)quinoléinium (3)

On l'obtient de la même manière que (2). Cristaux incolores ; p.f. 230°C.

Analyse :	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (423)	C%	H%	N%
	Calculé	59,57	3,54	6,61
	Trouvé	59,43	3,18	6,42
		59,26	3,27	6,57

IR (KBr) : 2945, 2860 cm^{-1} ν_{CH_2} ; 1702 cm^{-1} $\nu_{\text{C}=\text{O}}$; 1539, 1537 cm^{-1} ν_{NO_2} .

c) Bromure de N-carbéthoxyméthyl-benzo(f)quinoléinium (4)

Même voie de synthèse que (2). Cristaux ; p.f. 119°...121°C.

Analyse :	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2$ (346)	C%	H%	N%
	Calculé	58,95	4,62	4,04
	Trouvé	58,64	4,53	4,13
		58,52	4,37	4,21

IR (KBr) : 2952, 2863 cm^{-1} ν_{CH_2} ; 1738 cm^{-1} $\nu_{\text{C}=\text{O}}$; 1621, 1602, 1583, 1468, 1422 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ aromatiques, 1220 cm^{-1} $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$.

d) Bromure de N-carbométhoxyméthyl-benzo(f)quinoléinium (5)

On l'obtient de la même manière que (2). Produit cristallin ; p.f. 155°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{16}H_{14}BrNO_2$ (332)	C %	H %	N %
	Calculé	57,83	4,21	4,21
	Trouvé	57,34	4,82	4,19
		57,47	4,46	4,32

IR (KBr) : 2 948, 2 861 cm^{-1} ν_{CH_2} ; 1 743 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 830, 1 204 cm^{-1} ν_{C-O-C} .

e) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-acéthyl-méthylure* (10)

À une solution de 0,01 mol du sel (2) dans 40 ml chloroforme on ajoute 0,01 mol anhydride acétique et 0,01 mol triéthylamine. Le mélange doit être agité pendant 3 heures et on le laisse à la température ambiante pendant la nuit. On lave la solution chloroformique avec de l'eau et puis on la sèche sur du Na_2SO_4 anhydre. Après l'éloignement du solvant le résidu est recristallisé dans l'acétonitrile. Produit orange ; p.f. 155°...156°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{23}H_{17}NO_2$ (339)	C %	H %	N %
	Calculé	81,41	5,01	4,12
	Trouvé	79,87	5,18	4,86
		80,15	5,35	4,25

IR (KBr) : 1 524 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 596, 1 575 cm^{-1} ν_{C-C} .

RMN ($CDCl_3$) : δ ppm singlet = 1,86 (3 H, CH_3) ; multiplet 7,23...8,40 (12 H aromatiques) ; doublet = 8,58 (1 H), $J = 6,7$ Hz (H_{10}) ; doublet 9,2 (1 H), $J = 8$ Hz (H_2).

f) *Benzo(f)quinoléinium-acétyl-carbéthoxy-méthylure* (11)

On l'obtient d'une manière analogue à (10). Cristaux oranges ; p.f. 158°...160°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{19}H_{17}NO_3$ (307)	C %	H %	N %
	Calculé	74,28	5,53	4,56
	Trouvé	74,54	5,62	4,77
		74,62	5,75	4,83

IR (KBr) : 1 726 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ estérique ; 1 590 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ cétonique ; 1 195, 1 175 cm^{-1} ν_{C-O-C} .

g) *Benzo(f)quinoléinium-acéthyl-carbométhoxy-méthylure* (12)

Synthèse dans des conditions analogues à (10). Produit orange ; p.f. 235°...237°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{18}H_{15}NO_3$ (293)	C %	H %	N %
	Calculé	73,72	5,11	4,77
	Trouvé	73,54	5,17	4,54
		73,42	5,26	4,41

IR (KBr) : 1 726 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ estérique ; 1 590 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ cétonique ; 1 195, 1 175 cm^{-1} ν_{C-O-C} .

h) *Benzo(f)quinoléinium-dibenzoyl-méthylure* (13)

Mode opératoire analogue à (10). Cristaux oranges ; p.f. 230°...231°C (recristallisé dans méthanol).

<i>Analyse :</i>	$C_{28}H_{19}NO_2$ (401)	C %	H %	N %
	Calculé	83,79	4,73	3,49
	Trouvé	83,67	4,72	3,70

IR (KBr) : 3 092 cm^{-1} ν_{C-H} aromatique ; 1 510 cm^{-1} $\nu_{C=O}$.

i) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-carbéthoxy-méthylure (14)*

Même voie de synthèse que (10). Cristaux oranges ; p.f. 142°...143°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{24}H_{19}NO_3$ (369)	C %	H %	N %
	Calculé	78,04	5,14	3,97
	Trouvé	77,86	5,05	4,18
		77,73	4,97	

IR (KBr): 1 639, 1 498 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 234, 1 186, 1 159 cm^{-1} ν_{C-O-C} .

RMN ($CDCl_3$): δ ppm triplet = 0,32 (3 H, CH_3) $J = 7$ Hz; quadruplet = 3,8 (2 H, CH_2) $J = 7$ Hz; multiplet = 7,17...8,40 (11 H aromatiques); doublet = 8,0 (1 H) $J = 6$ Hz (H_{10}); doublet = 9,33 (1 H) $J = 8$ Hz (H_2).

j) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-carbométhoxy-méthylure (15)*

Même voie de synthèse que (10). Cristaux oranges (benzène); p.f. 136°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{23}H_{17}NO_3$ (355)	C %	H %	N %
	Calculé	77,76	4,78	3,94
	Trouvé	77,65	4,80	4,15
		77,53	4,98	

IR (KBr): 1 640, 1 497 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 232, 1 160 cm^{-1} ν_{C-O-C} .

RMN ($CDCl_3$): δ ppm. singlet = 3,5 (3 H, CH_3), multiplet = 8, (11 H aromatiques), doublet = 8,0 (1 H) $J = 6$ Hz (H_{10}), doublet = 9,33 (1 H) $J = 8$ Hz (H_2).

k) *Benzo(f)quinoléinium-benzoyl-p.nitrobenzoyl-méthylure (16)*

On suspend 0,01 mol (2) dans 20 ml CH_2Cl_2 , on ajoute 0,01 mol chlorure de p.nitrobenzoyle et 0,02 mol de triéthylamine, on agite environ 2 heures, on lave avec de l'eau et on sèche la solution de chlorure de méthylène sur Na_2SO_4 anhydre. On évapore le solvant et le résidu est recristallisé dans du benzène. Cristaux oranges; p.f. 274°...275°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{28}H_{18}N_2O_4$ (446)	C %	H %	N %
	Calculé	75,33	4,03	6,27
	Trouvé	75,49	4,46	5,79
		75,83	4,12	5,89

IR (KBr): 3 110 cm^{-1} ν_{C-H} aromatique; 1 529 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 537 cm^{-1} ν_{NO_2} .

RMN ($CDCl_3$): δ ppm. multiplet = 6,8...8,45 (16 H aromatiques), doublet = 8,83 (1 H) $J = 6$ Hz (H_{10}), doublet = 9,36 (1 H) $J = 8$ Hz (H_2).

l) *Benzo(f)quinoléinium-p.nitrobenzoyl-carbéthoxy-méthylure (17)*

On l'obtient de la même façon que (16). Cristaux oranges; p.f. 284°...285°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{24}H_{18}N_2O_5$ (414)	C %	H %	N %
	Calculé	69,57	4,34	6,76
	Trouvé	69,85	4,49	6,24
		70,03	4,62	6,43

IR (KBr): 1 736, 1 530 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 530 cm^{-1} ν_{NO_2} ; 1 240 cm^{-1} ν_{C-O-C} .

m) *Benzo(f)quinoléinium-p.nitrobenzoyl-carbométhoxy-méthylure (18)*

Mode opératoire analogue à (16). Cristaux oranges; p.f. 309°...310°C.

<i>Analyse :</i>	$C_{23}H_{16}N_2O_5$ (400)	C %	H %	N %
	Calculé	69,00	4,00	7,00
	Trouvé	68,54	4,18	7,24
		68,76	4,32	7,35

IR (KBr): 1 680, 1 572 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 240 cm^{-1} ν_{C-O-C} ; 1 530 cm^{-1} ν_{NO_2} .

n) *Benzo(f)quinoléinium-picryle-benzoyl-méthylure (19)*

On suspend 0,01 mol (2) et 0,01 mol chlorure de picryle dans 40 ml chlorure de méthylène, on ajoute 0,02 mol triéthylamine, on agite environ 2 heures, on lave trois fois avec de l'eau, on sèche sur Na_2SO_4 anhydre. Cristaux mauves (dans un mélange chloroforme-éther de pétrole); p.f. 175°C.

Analyse :	$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$ (508)	C %	H %	N %
	Calculé	63,77	3,14	11,02
	Trouvé	63,62	3,54	10,85
		63,51	3,32	10,73

IR (KBr): $1\,620\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$; $1\,537, 1\,525, 1\,332\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{NO}_2}$.

o) *Benzo(f)quinoléinium-picryle-carbométhoxy-méthylure (20)*

On le prépare comme (19). Cristaux mauves; p.f. 245°...247°C.

Analyse :	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$ (462)	C %	H %	N %
	Calculé	57,14	3,03	12,12
	Trouvé	57,35	3,15	11,85
		57,47	3,27	11,76

IR (KBr): $1\,701\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$; $1\,594, 1\,435\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{NO}_2}$; $1\,255\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C-O-C}}$.

p) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamino-benzoylméthylure (21)*

On suspend 0,01 mol (2) dans 20 ml chloroforme, on ajoute 0,01 mol isocyanate de phényle et 0,01 mol triéthylamine, on agite environ 2 heures, on lave avec de l'eau et puis on sèche la solution chloroformique sur Na_2SO_4 anhydre. Cristaux rouges (dans l'alcool méthylique); p.f. 238°C.

Analyse :	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (416)	C %	H %	N %
	Calculé	80,76	4,80	6,73
	Trouvé	81,07	4,95	7,17

IR (KBr): $3\,400\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{NH}}$; $1\,628\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$ amidique; $1\,500\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$.

RMN (CDCl_3): δ ppm. multiplet = 6,75...8,24 (18 H aromatiques), doublet = 9,2 (1 H) $J = 8\text{ Hz}$ (H_2), singlet = 12,6 (H, NH).

q) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamido-carbéthoxy-méthylure (22)*

On l'obtient de la même façon que (21). Cristaux oranges; p.f. 164°...168°C.

Analyse :	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (384)	C %	H %	N %
	Calculé	75,00	5,20	7,29
	Trouvé	74,35	4,86	7,38
		74,61	4,97	7,46

IR (KBr): $3\,325\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{NH}}$; $1\,632\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$ amidique; $1\,728\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$ estérique.

r) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamido-carbométhoxy-méthylure (23)*

On le prépare comme (21). Cristaux oranges; p.f. 146°...148°C.

Analyse :	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (378)	C %	H %	N %
	Calculé	74,59	4,86	7,56
	Trouvé	74,32	4,75	7,45
		74,18	4,64	7,36

IR (KBr): $3\,300\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{NH}}$; $1\,633\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$ amide, $1\,738\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C=O}}$ estérique.

s) *Benzo(f)quinoléinium-N-phénylamido-p-nitrobenzoylméthylure (24)*

Mode opératoire analogue à (21). Cristaux oranges; p.f. 243°...244°C.

Analyse :	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (461)	C %	H %	N %
	Calculé	72,88	4,12	9,11
	Trouvé	72,79	4,58	9,27
		72,60	4,52	9,35

t) *Benzo(f)quinolénium-N-phénylthioamodo-benzoyl-méthylure (25)*

On le prépare comme (21). Cristaux rouges ; p.f. 263°...264°C.

Analyse :	$C_{28}H_{20}N_2OS$ (432)	C %	H %	N %
Calculé		77,77	4,62	6,48
Trouvé		77,45	4,28	6,39

IR (KBr) : 3 456 cm^{-1} ν_{NH} ; 1 515 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 190 cm^{-1} $\nu_{C=S}$.

RMN ($CDCl_3$) : δ = ppm. multiplet = 6,82...8,56 (17 H aromatiques), doublet = 8,82 (1H) J = 6 Hz (H_{10}), doublet = 9,24 (1H) J = 8 Hz (H_2).

u) *Benzo(f)quinolénium-N-phénylthioamido-carbéthoxy-méthylure (26)*

On l'obtient de la même façon que (21). Cristaux oranges ; p.f. 198°...199°C.

Analyse :	$C_{24}H_{20}N_2O_2S$ (400)	C %	H %	N %
Calculé		72,00	5,00	7,00
Trouvé		71,72	5,12	7,18
		71,54	5,24	7,27

IR (KBr) : 3 380 cm^{-1} ν_{NH} ; 1 735 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 200 cm^{-1} $\nu_{C=S}$.

v) *Benzo(f)quinolénium-N-phénylthioamido-carbométhoxy-méthylure (27)*

Mode opératoire analogue à (21). Cristaux rouges ; p.f. 232°...233°C.

Analyse :	$C_{23}H_{18}N_2O_2S$ (386)	C %	H %	N %
Calculé		71,50	4,66	7,25
Trouvé		71,25	4,35	7,42
		71,16	4,26	7,54

IR (KBr) : 3 380 cm^{-1} ν_{NH} ; 1 724 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 197 cm^{-1} $\nu_{C=S}$.

Reçue le 30 juin 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique et
Macromoléculaire

B I B L I O G R A P H I E

1. Zugrăvescu I., Petrovanu M., *Chimia N-ilidelor*. Ed. Junimea, Iași, 1974, 17.
2. Ungureanu M., Druță L., Zugrăvescu I., *An. șt. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași, XX, 1, s. I C, 29 (1974)*.
3. Petrovanu M., Sauciuc A., Gabe L., Zugrăvescu I., *Rev. Roum. Chim., 14, 1153 (1969)*.
4. Carp E., Dorneanu M., Zugrăvescu I., *An. șt. Univ. „Al. I. Cuza”, Iași, XX, 1, s. I C, 35 (1974)*.
5. Kröhnke F., Schemuss H., *Chem. Ber., 70, 1728 (1937)*.

CERCETĂRI ASUPRA BENZO(f)CHINOLINIUM-ILIDELOR

I. Sinteza benzo(f)chinolinium-ilidelor

(Rezumat)

Prin adiția bromurii de fenacil sau a α -haloesterilor la benzo(f)chinolină s-au preparat sărurile (2)...(5), care în mediu bazic conduc la ilidele carbanion-monosubstituite (6)...(9). Dacă reacția de dehidrohalogenare este efectuată în prezență de anhidride, cloruri acide, clorură de pieril, izocianat sau izotiocianat, se obțin ilide carbanion-disubstituite.

COLORANȚI AZOICI OBTINUȚI PRIN DIAZOTAREA N(2,4-DINITRO-FENIL)-*o*-DIANISIDINEI ȘI CUPLAREA CU DIFERITE COMPONENTE DE CUPLARE

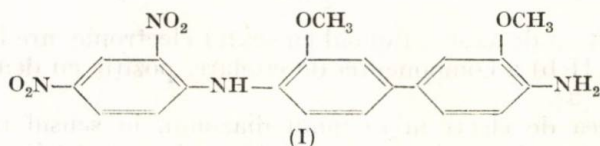
DE

GH. LUPUȘOR ȘI VALERIA GORDUZA

1. Introducere

N(2,4-dinitro-fenil)-*o*-Dianisidina (I) a fost sintetizată prin condensarea 2,4-dinitro-clor-benzenului cu *o*-dianisidina în raport molar 1 : 1 [1].

N(2,4-dinitro-fenil)-*o*-Dianisidina (I) este un compus solid, amorf, de culoare brun-roșcat, p.t. 228°C, insolubil în apă și solvenți organici, puțin solubil în acid acetic glacial, la cald.



Compusul (I) a fost valorificat ca pigment [1] și ca intermediar pentru obținerea unor coloranți de sulf [2]. Posedă o grupă amino liberă, în poziția *para* a scheletului difenilic, capabilă de a participa la reacția de diazotare.

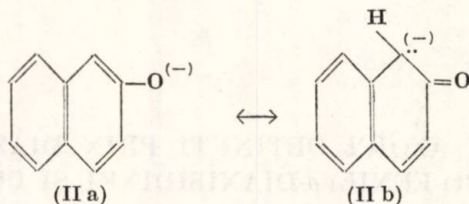
În lucrarea de față se prezintă un procedeu de preparare a 11 coloranți azoici noi, prin diazotarea N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidinei și cuplarea diazoderivatului obținut cu diferite componente de cuplare.

2. Partea teoretică

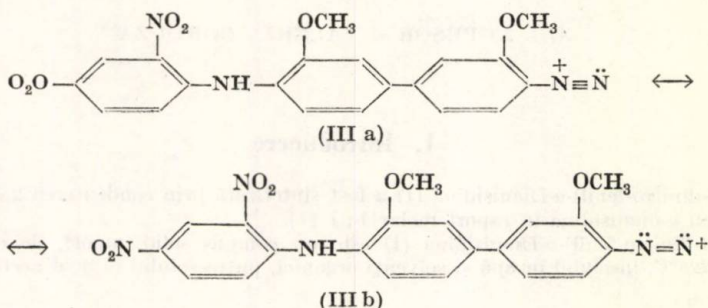
Obținerea coloranților azoici se realizează prin diazotarea aminelor aromatice primare și cuplarea cu componente de cuplare adecvate, a diazoderivatului format.

Amina primară aromatică este, în cazul de față, produsul (I), care conține două grupe metoxilice ($-\text{OCH}_3$) pe scheletul difenilic și două grupe nitrice ($-\text{NO}_2$) în nucleul benzenic. În general, prezența grupelor nitro micșorează bazicitatea grupei amino, împiedică formarea de săruri solubile și, astfel, reduce viteza de diazotare. Grupele metoxi aflate în poziția *orto* față de grupa diazoniu contribuie la stabilizarea sării de diazoniu.

Componentele de cuplare utilizate, conținând grupe hidroxilice, sînt activate în mediu alcalin, datorită formării ionului fenolat (naftolat), reprezentat prin structurile limită (II a) și (II b) :



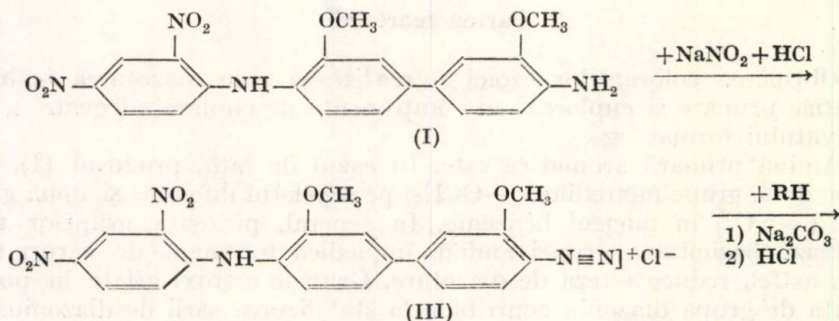
Atacul ionului diazoniu, reprezentat prin structura (III b),

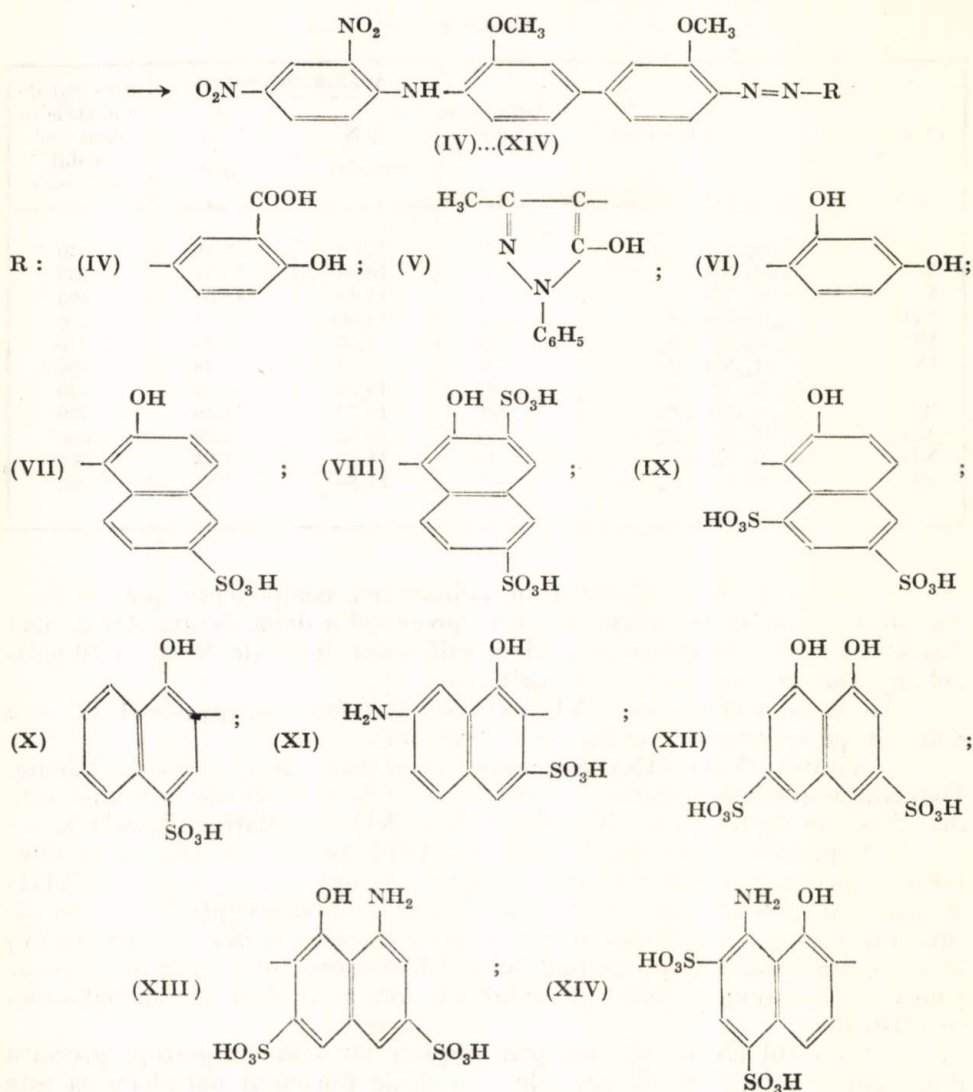


conținînd un atom de azot cationoid cu sextet electronic, are loc în poziția 1 din structura (II b) a componentei de cuplare, poziție cu densitate de electroni maximă [3].

Deplasarea de electroni în ionul diazoniu, în sensul formării structurii (III b), este redusă, fiind împiedicată pe de o parte de faptul că efectul atrăgător de electroni al grupelor nitro din pozițiile *orto* și *para* ale nucleului benzenic nu se exercită asupra grupei diazo datorită grupei de izolare $-\text{NH}-$ și, pe de altă parte, ca urmare a efectului respingător de electroni al grupelor metoxi. Acest fapt explică viteza redusă a reacției de cuplare în cazul preparării coloranților azoici, folosind N-(2,4-dinitro-fenil)-o-dianisidina drept componentă diazotabilă.

Coloranții (IV)...(XIV) au fost obținuți conform următoarei scheme de reacții :





Coloranții, separați prin precipitare cu acid clorhidric și filtrare la vid, au fost caracterizați prin analiză elementară (dozare de azot prin metoda Dumas), maximul de absorbție în domeniul vizibil și probe tinctoriale.

Rezultatele analizei elementare, prezentate în tabelul 1, dovedesc o bună concordanță cu valorile calculate. Valorile maximelor de absorbție corespund rezultatelor probelor tinctoriale efectuate pe bumbac.

Colorantul (IV), obținut prin cuplarea diazoderivatului (III) cu acid salicilic, prezintă culoarea cea mai deschisă.

Tabelul 1

Compusul	Formula brută	Greutatea molecu- lară	Analiză elementară		Spectrul de absorbție în domeniul vizibil $\lambda_{\max}$, [m μ]
			% N calculat	% N găsit	
IV	$C_{27}H_{21}N_5O_9$	559	12,60	12,18	420
V	$C_{29}H_{25}N_7O_7$	583	16,80	16,54	465
VI	$C_{26}H_{21}N_5O_8$	531	13,16	12,94	495
VII	$C_{30}H_{23}N_5O_{10}S_1$	645	10,90	10,71	510
VIII	$C_{30}H_{23}N_5O_{13}S_2$	725	9,65	9,51	510
IX	$C_{30}H_{23}N_5O_{13}S_2$	725	9,65	9,48	490
X	$C_{30}H_{23}N_5O_{10}S_1$	645	10,90	10,68	540
XI	$C_{30}H_{24}N_6O_{10}S_1$	660	12,70	12,39	520
XII	$C_{30}H_{23}N_5O_{14}S_2$	741	9,42	9,29	560
XIII	$C_{30}H_{24}N_6O_{13}S_2$	740	11,36	11,21	570
XIV	$C_{30}H_{24}N_6O_{13}S_2$	740	11,36	11,18	580

Colorantul (V), obținut prin cuplare cu componenta pirazolonică, manifestă un efect batocrom, datorită prezenței a două cicluri. Acest efect batocrom este slab, deoarece nucleul sulfo-fenil, legat de N¹ al metil-pirazolonei, nu are asigurată coplanaritatea.

În cazul colorantului (VI) efectul batocrom este provocat de cele două grupe hidroxilice conținute de rezorcină.

Coloranții (VII)...(IX) sînt cuplați în poziția α a nucleului naftalenic. Datorită împiedicării sterice a poziției 8, culoarea acestor compuși este mai deschisă decît cea a coloranților (X)...(XIV), cuplați în poziția β .

Compararea coloranților (XIII) și (XIV) conduce la observarea unui efect batocrom în cazul ultimului compus. În timp ce la colorantul (XIII) se manifestă un efect steric de împiedicare a coplanarității, provocat de prezența unei grupe sulfonice în vecinătatea grupei azo, în colorantul (XIV) este asigurată coplanaritatea moleculei datorită prezenței celor două grupe sulfonice în al doilea nucleu al naftalinei, ceea ce explică efectul batocrom înregistrat.

Colorantul (XII), obținut prin cuplare cu acid cromotrop, prezintă două grupe hidroxilice în pozițiile 1 și 8 ale nucleului naftalenic și este susceptibil de a forma complecși cu cromul. Probele tinctoriale preliminare arată că tratarea materialelor vopsite cu săruri de crom determină o adîncire a culorii și o îmbunătățire a rezistenței vopsirilor față de diferiți factori.

3. Partea experimentală

a) Diazotarea N-(2,4-dinitro-fenil)-o-dianisidinei

2,05 g N-(2,4-dinitro-fenil)-o-dianisidină se ampastează cu 30 ml apă și 1,5 ml HCl ($d = 1,19$). După fierbere, sub agitare, 15 min, suspensia obținută se răcește cu gheață, la 5°...10°C. Peste suspensia răcită se adaugă o soluție formată din 0,35 g azotit de sodiu și 10 ml apă. Se agită 1 h, la 5°...10°C, pentru perfectarea diazotării.

b) *Prepararea coloranților azoici*

S-au efectuat cuplări, în mediu alcalin, în raport molar 1:1, cu următoarele componente de cuplare: acid salicilic, 1-sulfo-fenil-3-metil-5-pirazolonă, rezorecină, acid Schaffer, sare R, sare G, acid Neville-Winter, acid gama, acid cromotrop, acid H, acid Chicago SS.

Alcalinitatea mediului a fost asigurată prin adăugarea la soluțiile apoase ale componentelor de cuplare, a unei soluții de 20% carbonat de sodiu. Suspensia sării de diazoniu se introduce repede, sub agitare, peste soluția alcalină a componentei de cuplare, la 5°...10°C. Se verifică alcalinitatea mediului cu hirtie indicator galben brillant. Se continuă agitarea la aceeași temperatură, timp de 1...3 h, după caz. Coloranții se separă prin precipitare cu acid clorhidric ($d = 1,19$) (indicator universal) și filtrare la vid, fiind purificați prin spălări repetate pe filtru.

4. Concluzii

1. N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidina poate fi utilizată în calitate de componentă de diazotare.

2. Diazoderivatul N-(2,4-dinitro-fenil)-*o*-dianisidinei a fost cuplat, în mediu alcalin, cu diferite componente de cuplare, obținându-se 11 noi coloranți azoici.

3. Compoziția compușilor sintetizați a fost evidențiată prin analiză elementară.

4. Valorile maximelor de absorbție, în domeniul vizibil, ale coloranților preparați corespund culorilor obținute pe bumbac, în probele tinctoriale efectuate.

5. S-au stabilit relațiile dintre structura și culoarea compușilor preparați.

Primită la 5 martie 1976

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie organică
și macromoleculară

B I B L I O G R A F I E

1. Lupușor Gh., Dumitrescu Sv., Bul. Inst. polit. Iași, II (VI), 1-2, 131 (1956).
2. Lupușor Gh., Ifrim S., Bul. Inst. polit. Iași, XIV (XVIII), 1-2, 259 (1968).
3. Zollinger H., *Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds*, Intersci. Publ. Inc., New York-London, 1961, 18.

AZO DYES OBTAINED BY DIAZOTIZATION
OF N(2,4-DINITRO-PHENYL)-*o*-DIANISIDINE AND COUPLING
WITH DIFFERENT COUPLING COMPONENTS

(Summary)

N-(2,4-dinitro-phenyl)-*o*-Dianisidine may be used as a diazotization component.

The N-(2,4-dinitro-phenyl)-*o*-dianisidine diazoderivative was coupled, in alkali medium, with different coupling components, 11 new azo dyes being thus obtained. The composition of the synthesised compounds was evidenced by elemental analysis.

The values of the visible absorption maxima of the prepared compounds correspond to the colours obtained on cotton, in the accomplished tinctorial samples.

Relations have been settled between the structure and the colours of the synthesised compounds.

PÉNICILLINES DE SEMI-SYNTÈSE À RESTES MORPHOLYNO-SULFONYL DANS LE NOYAU PHÉNOXYL DE LA MOLÉCULE*)

PAR

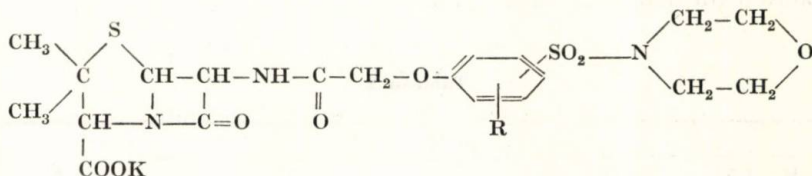
GH. BOTEZ, M. GRIGORAȘ, S. IONESCU et M. JALUBA

1. Introduction

Pendant vingt années la seule possibilité d'obtenir des nouvelles pénicillines a été représentée par la biosynthèse dirigée, en utilisant des précurseurs dans le processus de fermentation. Après la découverte de l'acide 6-amino-pénicillanique par Batchelor (1959) [1], est devenue possible la synthèse d'un grand nombre des pénicillines possédant des chaînes latérales très variées qui ne sont pas accessibles par voie fermentative, leurs actions antibactériennes ainsi que leurs propriétés pharmacologiques dépendant de la structure de l'acide participant à la chaîne latérale.

La synthèse des ces nouvelles pénicillines a été imposée par les exigences de la thérapeutique moderne qui réclame des médicaments caractérisés par un large spectre antibactérien, par une bonne stabilité au pH acide, par une résistance suffisante par rapport à la pénicillinase et par l'absence de la toxicité.

Nos recherches ont été dirigées vers les pénicillines de semisynthèse analogues à la pénicilline V, contenant des restes morpholino-sulfonyl dans le noyau phénoxy de la molécule, ayant la formule générale suivante :



dans laquelle $R = H, Cl, -CH_3, -OCH_3$.

L'étude de ces pénicillines nous a été inspiré par les considérations suivantes :

a) L'administration d'une pénicilline conjointement à une sulfamide (l'acide *p*-(di-*n*-propyl-sulfamil)-benzoïque) a comme résultat un blocage de l'excrétion rénale de la pénicilline [2]. On peut supposer qu'en introduisant des restes morpholino-sulfonyl dans la chaîne latérale de la pénicilline il en résultera des dérivés à action retardataire réclamés par la thérapeutique.

*) Présentée au Congrès international de Chimie, Bucarest, 1970.

b) La combinaison chimique de la pénicilline V à différentes sulfamides [3] conduit à des produits résistants par rapport à la pénicillinaze.

c) L'administration simultanée de la phénéticilline et de quelques sulfamides a comme résultat un effet plus rapide et plus complet que celui obtenu par une administration séparée [4].

2. Résultats de la recherche

Pour la synthèse des pénicillines avec des restes morpholino-sulfonyl dans la molécule on a utilisé la méthode d'acylation de l'acide 6-AP par les chlorures des acides morpholino-sulfonyl-phénoxy-acétiques [5], en solution de dichlore-méthan et en présence de triéthylamine.

La méthode a été modifiée par nous [9]. Nous avons obtenu ainsi des pénicillines de haute pureté (100%) et nous avons évité les émulsions stables, habituelles pendant l'extraction.

Par cette voie on a synthétisé les pénicillines données dans le tableau 1.

On observe que les dérivés *ortho*-substitués ont une bonne stabilité par rapport à la pénicillinaze, supérieure à celle de l'oxaciline. La dernière diminue son activité, après une heure à 37°C, en solution de pénicillinaze, de 100% à 64%.

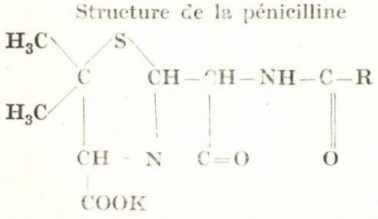
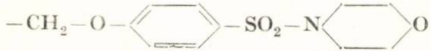
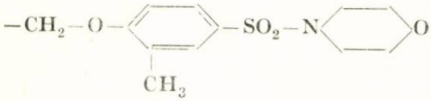
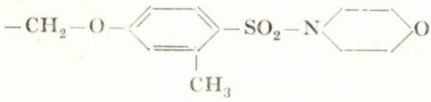
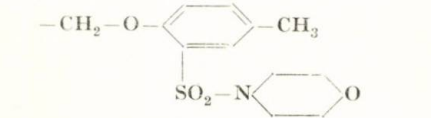
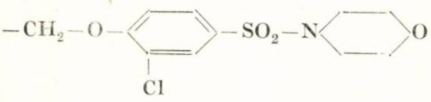
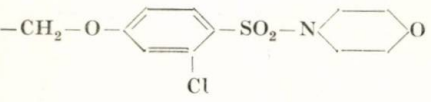
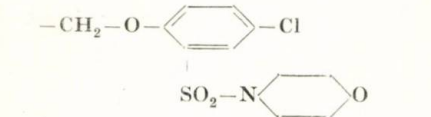
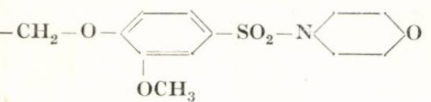
Les spectres IR de ces pénicillines montrent un maximum d'absorption à 1 776 cm^{-1} qui caractérise le noyau β -lactamique et deux maximums à 1 680 et à 1 520 cm^{-1} qui caractérisent les amides secondaires [6].

La résistance à l'action des acides a été établie par des déterminations cinétiques. En utilisant des solutions de pénicilline 0,001 M, apportées au pH de la détermination par des solutions tampon, on a suivi, par voie iodométrique, la variation en temps de l'activité des pénicillines. Dans le domaine acide, à pH constant, les pénicillines sont inactivées après une réaction du premier ordre, pendant qu'à pH basique elles sont inactivées après une réaction du deuxième ordre [7].

Tableau 2

No. du déri- vé	k_1 [h ⁻¹]							k_2 mol ⁻¹ . l h ⁻¹	k_1''
	pH = 1,5		pH = 2,95		24°C				
	37°C	24°C	46°C	65°C	pH=3,50	pH = 4,15	pH = 4,75		
1	2,16.10 ⁻¹	1,86.10 ⁻²	8,52.10 ⁻²	3,32.10 ⁻¹	9,72.10 ⁻³	7,50.10 ⁻³	1,50.10 ⁻³	3,72.10 ²	119
2	6,44.10 ⁻²	2,08.10 ⁻²	7,94.10 ⁻²	2,54.10 ⁻¹	1,89.10 ⁻²	1,90.10 ⁻²	1,90.10 ⁻³	1,75.10 ²	112
3	2,11.10 ⁻¹	2,67.10 ⁻²	9,18.10 ⁻²	2,38.10 ⁻¹	2,58.10 ⁻²	8,76.10 ⁻²	2,31.10 ⁻³	1,85.10 ²	129
4	1,99.10 ⁻¹	2,07.10 ⁻²	8,30.10 ⁻²	1,93.10 ⁻¹	1,77.10 ⁻²	7,93.10 ⁻³	2,25.10 ⁻³	10,98	—
5	6,30.10 ⁻²	1,24.10 ⁻²	7,26.10 ⁻²	3,05.10 ⁻¹	2,34.10 ⁻²	3,87.10 ⁻³	2,95.10 ⁻³	1,72.10 ²	122
6	1,57.10 ⁻¹	2,35.10 ⁻²	1,00.10 ⁻¹	3,67.10 ⁻¹	2,34.10 ⁻²	3,87.10 ⁻³	3,36.10 ⁻³	2,57.10 ²	194
7	1,51.10 ⁻¹	9,12.10 ⁻³	3,39.10 ⁻²	2,09.10 ⁻¹	7,20.10 ⁻³	3,87.10 ⁻³	1,83.10 ⁻³	2,22	—
8	1,22.10 ⁻¹	1,72.10 ⁻²	9,03.10 ⁻²	3,15.10 ⁻¹	8,04.10 ⁻³	7,02.10 ⁻³	1,35.10 ⁻³	3,18.10 ²	113

Tableau I

No.	Structure de la pénicilline 	Poids moléculaire	Activité		p.f. °C	pH optimum	Stabilité par rapport à la pénicilline % act. après une heure à 37°C	Temps de semidé- composi- tion	E kJ/mol
			calc. U.I.	exp. U.I.					
1		537,64	1 105	1 105	199...201	6,74	15	3 h 12'	586,3
2		551,67	1 077	1 077	194...195	6,90	50	8 h 30'	527,0
3		551,67	1 077	1 077	179...180	6,92	18	3 h 16'	443,9
4		551,67	1 077	829	86... 94	—	72	3 h 30'	451,5
5		572,09	1 038	1 038	203...205	6,92	71	11 h	678,3
6		572,09	1 038	1 038	176...180	6,93	20	3 h 54'	561,9
7		572,09	1 038	996	98...115	—	72	4 h 30'	841,7
8		567,67	1 049	1 049	194...195	6,77	27	5 h 40'	591,7

Date	Time	Location	Altitude	Temperature	Humidity	Wind	Clouds	Remarks
1950-10-10	08:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	09:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	10:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	11:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	12:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	13:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	14:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	15:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	16:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	17:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	18:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	19:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	20:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	21:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	22:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	23:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	00:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	01:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	02:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	03:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	04:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	05:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	06:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	07:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear
1950-10-10	08:00	10000 ft	10000	55.0	60	10	0	Clear

Les données cinétiques contenues dans le tableau 2 ont permis de calculer:

a) *Le temps de semidécomposition* à $pH = 1,5$ et à $37^{\circ}C$, à l'aide de l'expression :

$$(1) \quad \tau = \frac{(\log a - \log a/2) \cdot 2,303}{k_1},$$

où : k_1 — constante de la vitesse de la réaction à la température et au pH données, a — activité initiale de la pénicilline étudiée.

b) *Le pH de minime décomposition* à la température de $24^{\circ}C$ à l'aide de l'expression :

$$(2) \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_w k_2}{k_1''}},$$

où k_1'' a été déterminé du graphique $k_1/[H^+]$ en fonction de f_{HP} , qui résulte de l'équation :

$$(3) \quad \frac{k_1}{[H^+]} = (k_1' - k_1'') f_{HP} + k_1'',$$

et représente la constante de la vitesse partielle de la réaction d'hydrolyse de la fraction moléculaire de pénicilline dissociée de la solution. Ce graphique est représenté dans la fig. 1 pour les *p*-morpholino-sulfonyl-phénoxy-méthyl-pénicilline *ortho*-substituées. k_2 représente la constante de la vitesse de la réaction d'hydrolyse des pénicillines au pH basique et a été calculée à l'aide de l'équation :

$$(4) \quad \log \frac{a_0 - x_i}{b_0 - x_i} = \frac{a_0 - b_0}{2,303} k_2 \tau + \log \frac{a_0}{b_0}.$$

La représentation graphique de l'équation (4), pour les pénicillines *ortho*-substituées, est donnée dans la fig. 2.

On a calculé aussi les énergies d'activation des réactions d'hydrolyse à $pH = 2,95$. La fig. 3 représente les droites Arrhenius tracées dans les conditions précisées ci-dessus pour les *p*-morpholino-sulfonyl-phénoxy-méthyl-pénicillines *ortho*-substituées ($\circ - Cl, \Delta - OCH_3, \bullet - CH_3$).

De l'examen de ces données il résulte que les pénicillines synthétisées ont une bonne stabilité par rapport aux acides, supérieure à la pénicilline

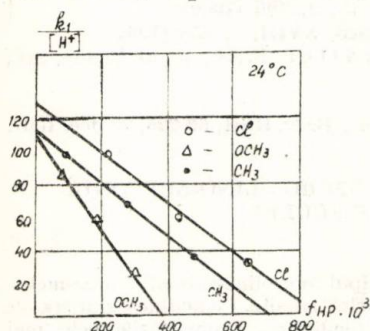


Fig. 1

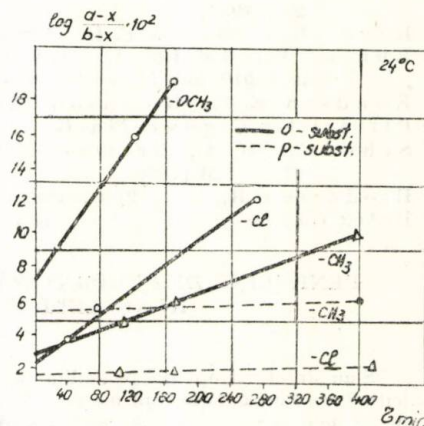


Fig. 2

Vou à la phénéticilline, par comparaison avec les données de la littérature [7]. Les pénicillines avec un reste morpholino-sulfonil en position *para* et un autre reste en position *ortho* du noyau phénoxy de la molécule ont la meilleure stabilité; cette stabilité croît selon la série :

méthoxyl < méthyl < chlor.

Les pénicillines ayant un reste morpholino-sulfonil dans la position *ortho* du noyau phénoxy de la molécule présentent une relative augmentation de la résistance à pH basique.

Le pH qui correspond à la décomposition minimum présente des variations limitées en s'approchant par ses valeurs des données de la littérature pour d'autres pénicillines [8].

Les dérivés chlorurés ont la meilleure stabilité thermique. La stabilité thermique diminue pour les *o*-morpholino-sulfonil-phénoxy-méthyl-pénicillines.

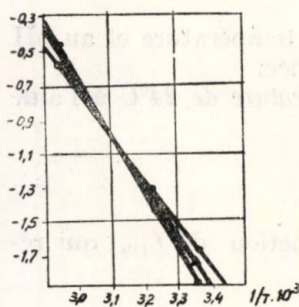


Fig. 3.

5. Conclusions

On a synthétisé huit nouvelles pénicillines de semi-synthèse de type morpholino-sulfonil-phénoxy-méthyl-pénicilline avec de hauts degrés de puretés et dont le rendement varie entre 79 et 85%.

Les pénicillines présentent une résistance satisfaisante en milieu acide aussi qu'une bonne stabilité par rapport à la pénicillinaze.

La 2-chlor-4-morpholino-sulfonil-phénoxy-méthyl-pénicilline réunit les meilleures propriétés.

Reçue le 18 février 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Technologie des substances
organiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Batchelor F. R., Doyle F. P., Nayler M. C., Rolinson C. N., Nature, 183 257 (1959).
2. Bayer H. K., Russo F. H. et collab., Am. J. Ph., 166, 625 (1951).
3. Kuhfus W., Med. Ref. J., III, 8, 5, 85 (1964).
4. * *, Br. angl. 910 456, 14.11.1962 (v. Chem. Abstr., 58, 7, 6653 (1963)).
5. Kundsén E. T., Rolinson G. H., Brit. med. J., 2, 700 (1960).
6. Pifferi G., Cignarella G. et collab., Il Farmaco, XVIII, 9, 658 (1963).
7. Schwartz M. A., Gramatek A. P., Buckwalter F. H., J. of Pham. Sci., 51, 6, 523 (1963).
8. Brodersen R., Acta Pharmacol., 3, 345 (1947).
9. Botez Gh., Ionescu S., Grigoraș M., Jaluba M., Brev. RSR, 53 225, 26 dec. 1967.

PENICILINE DE SEMISINTEZĂ, CU RESTURI MORFOLINO-SULFONIL ÎN NUCLEUL FENOXIL AL MOLECULEI

(Rezumat)

S-au sintetizat opt noi peniciline de semisinteză de tipul morfolino-sulfonil-fenoxi-metil-penicilină, cu randamente cuprinse între 79% și 85%, de purități înalte. Penicilinele sînt stabile în mediu acid și rezistente la acțiunea hidrolizantă a penicilinazei. Proprietățile cele mai bune le întruște 2-clor-4-morfolino-sulfonil-fenoxi-metil-penicilina.

ON THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME MONOSUBSTITUTED PHENANTHRENE DERIVATIVES

BY

I. COCÎRLĂ and C. I. GHIRVU

1. Introduction

In a previous paper [1] some aspects of the electronic structure and reactivity of 9-ethynyl-phenanthrene have been investigated by applying the simple Hückel MO theory [2]. The calculating parameters used in the above mentioned paper were chosen using a simple model for interpreting the UV spectrum of 9-ethynyl-phenanthrene.

The satisfactory results thus obtained prompted us to continue our investigations on the validity of our model and to extend it to other phenanthrene derivatives. Thus, the aim of the present paper is to describe our model in detail as well as the results obtained by applying it for calculating the transition energies corresponding to the UV absorption bands of 2- and 3-ethynyl-phenanthrene and 2-, 3- and 9-hydroxy-phenanthrene.

2. Description of the Calculation Model

Let us assume an electronic system consisting of $2m$ electrons occupying m molecular orbitals, obtained by using the Hückel approximation, that is :

$$(1) \quad \psi_j = \sum_r c_{jr} \varphi_r.$$

Here ψ_j denotes the j molecular orbital, the sum being made over the atomic orbitals φ_r . The molecular wave function of the Slater determinant type will have the form :

$$(2) \quad \Phi_0 = |\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \psi_m(2m-1) \bar{\psi}_m(2m)|. \quad (8)$$

In our model only the first three excited states were taken into account, namely that described by the following determinant wave functions :

$$(3) \quad \begin{cases} \Phi_{m,m+1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_m \bar{\psi}_{m+1}| + |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{m+1} \bar{\psi}_m| \}, \\ \Phi_{m,m+2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_m \bar{\psi}_{m+2}| + |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{m+2} \bar{\psi}_m| \}, \\ \Phi_{m-1, m+1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_{m-1} \bar{\psi}_{m+1} \psi_m \bar{\psi}_m| + |\psi_1 \bar{\psi}_1 \dots \psi_{m+1} \bar{\psi}_{m-1} \psi_m \bar{\psi}_m| \}. \end{cases}$$

Now we can proceed to a configuration interaction by taking into account the configurations given by (2) and (3) and writing the total wave function in the form

$$(4) \quad \Psi = C_0 \Phi_0 + C_{m,m+1} \Phi_{m,m+1} + C_{m,m+2} \Phi_{m,m+2} + C_{m-1, m+1} \Phi_{m-1, m+1}.$$

As it is known, this is the classical problem of the configuration interaction whose main difficulty consists in calculating the matrix elements of the Hamiltonian. To avoid numerical calculations as much as possible, as well as to obtain a model easily applicable to molecules of considerable geometric sizes, this configuration interaction will be included, as will be seen later, in the mode of estimation of the transition energies.

We will also assume that the three absorption bands in the near ultraviolet, characteristic of the compounds under investigations, may be assigned according to Platt [3]. Thus, here α , p and β denote the first, the second and the third band, respectively.

For the p band the transition given below might be considered

$$(5) \quad \Delta E_p = E(\Phi_{m,m+1}) - E(\Phi_0).$$

Then, the experimental transition energies corresponding to the parent molecule are considered and correlated with the transition energies obtained by means of Hückel MO theory. Thus

$$(6) \quad \Delta E_p(\text{exp}) = k_p \beta_p,$$

where k_p is a coefficient resulting from the difference between the energies corresponding to ψ_{m+1} and ψ_m (in β units).

From (6) β_p is determined and subsequently used in calculating ΔE_p of the derivatives. Since α and β bands are correlated each other directly [4], the following relationships will be admitted;

$$(7) \quad \Delta E_\alpha = \frac{[E(\Phi_{m,m+2}) - E(\Phi_0)] + [E(\Phi_{m-1, m+1}) - E(\Phi_0)]}{2}$$

and then

$$(8) \quad \Delta E_\alpha(\text{exp}) = k_\alpha \beta_\alpha,$$

where $\Delta E_\alpha(\text{exp})$ is the experimental transition energy corresponding to the α band.

Finally, for the β band the Eq. (7) is also used, a correlation similar to (8) being thus obtained:

$$\Delta E_{\beta}(\text{exp}) = k_{\beta} \beta_{\beta}.$$

It may be noticed that the Hamiltonian matrix elements between the ground and the excited states under consideration have been neglected they being involved in the evaluation of the parameters β .

3. Results and Discussions

In the present paper 2-ethynyl-phenanthrene (I), 3-ethynyl-phenanthrene (II), 9-ethynyl-phenanthrene (III), 2-hydroxy-phenanthrene (IV), 3-hydroxy-phenanthrene (V) and 9-hydroxy-phenanthrene (VI) are studied. In Fig. 1 the numbering of atoms is given for the molecules of the above mentioned compounds.

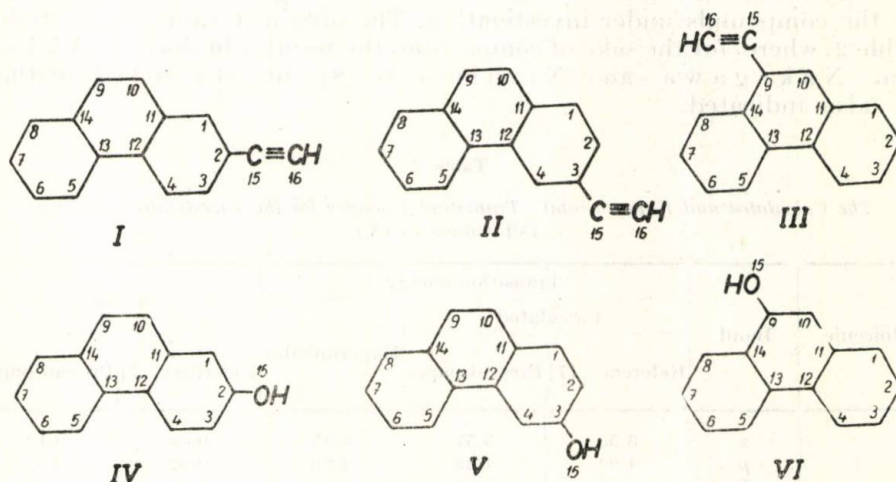


Fig. 1. — Numbering of the atoms.

The molecular orbitals and the corresponding energies for phenanthrene were taken from reference [5]; for the other molecules they have been calculated using for triple bond $\beta_{C\equiv C} = 1.5 \beta$ (β being the standard resonance integral) and for $-OH$ group the parameters indicate in literature [6]. If the energy of an molecular orbital is designated by $\alpha + l\beta$, then the corresponding l coefficients for the orbitals under consideration are those listed in Table 1.

Using for phenanthrene the experimental spectral data given by Kleven s and Platt [7] and the scheme for calculating of the parameter β given in the present paper, the following values have been obtained:

$$\beta_{\alpha} = -2.729 \text{ eV}, \quad \beta_p = -3.495 \text{ eV}, \quad \beta_{\beta} = -3.573 \text{ eV}.$$

Table 1

The l Coefficients for the Molecules under Investigation

Molecule	l_{m-1}	l_m	l_{m+1}	l_{m+2}
A*)	0.7960	0.6052	-0.6052	-0.7690
I	0.7036	0.6044	-0.6044	-0.7036
II	0.7688	0.5736	-0.5736	-0.7688
III	0.7658	0.5551	-0.5551	-0.7658
IV	0.7238	0.6046	-0.6054	-0.7879
V	0.7689	0.5786	-0.6184	-0.7691
VI	0.7667	0.5614	-0.6284	-0.7705

*) The phenanthrene molecule.

By means of these values the transition energies have been calculated for the compounds under investigation. The obtained values are listed in Table 2, where, for the sake of comparison, the results obtained by Ak i y a m a, N a k a g a w a and N i s h i m o t o [8], by SCF-MO-CI method, are also indicated.

Table 2

The Calculated and Experimental Transition Energies for the Investigated Molecules (all values in eV)

Molecule	Band	Transition energy			$\Delta(\Delta E)^*$	
		Calculated		Experimental		
		Reference [7]	Present paper			
I	α	3.53	3.57	3.45	0.08	0.12
	p	4.24	4.22	4.26	0.02	0.04
	β	4.36	4.67	4.70	0.34	0.03
II	α	3.57	3.66	3.49	0.08	0.17
	p	4.04	4.00	4.01	0.03	0.01
	β	4.75	4.79	4.80	0.05	0.01
III	α	3.67	3.60	3.49	0.18	0.11
	p	3.99	3.87	3.98	0.01	0.11
	β	4.75	4.72	4.77	0.02	0.05
IV	α	3.51	3.71	3.37	0.14	0.34
	p	4.26	4.23	4.25	0.01	0.02
	β	4.71	4.86	4.86	0.15	0.00
V	α	3.52	3.73	3.41	0.11	0.32
	p	4.13	4.18	4.06	0.07	0.12
	β	4.91	4.89	5.00	0.09	0.11
VI	α	3.56	3.72	3.39	0.17	0.33
	p	4.09	4.16	4.06	0.03	0.10
	β	4.84	4.87	5.00	0.16	0.13

*) The difference between the theoretical and experimental transition energies.

As experimental spectral data were selected for comparison those reported by Japanese workers [8] for 2-, 3- and 9-ethynyl-phenanthrene and those reported by Djerassi, Bendes and Sengupta [9]. To facilitate the comparison between the theoretical and experimental results in the last column of Table 2 the differences $\Delta(\Delta E)$, between the calculated and experimental transition energies, are also given [10].

By analysing the data given in Table 2 one may notice that our model proposed in the present paper leads to satisfactory results which agree fairly well both with experimental values and those obtained by SCF-MO-CI method [7], but the latter requires much more numerical calculations.

Received, September 2, 1976

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry,
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Simionescu Cr., Ghirvu C. I., Păstrăvanu M., Cocârlă I., Bul. Inst. polit. Iași, s. II, (in print).
2. Hückel E., Z. Phys., **70**, 204 (1931); Ibid., **76**, 628 (1932).
3. Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 489 (1949).
4. Parr R. G., *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1964, 74.
5. Coulson C. A., Streitwieser A., Jr., *Dictionary of r-Electron Calculations*. Pergamon Press Inc., New York, 1965, 41.
6. Julg A., Julg O., *Exercices de Chimie Quantique*. Dunod, Paris, 1967, 46.
7. Klevens H. B., Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 470, (1949).
8. Akiyama S., Nakagawa M., Nishimoto K., Bull. Chem. Soc. Jap., **44**, 1054 (1971).
9. Djerassi C., Bendes H., Sengupta P., J. Org. Chem., **20**, 1046 (1955).
10. Sahini V. E., Ghirvu C. I., Rev. Roumaine Chim., **13**, 851 (1968).

SPECTRELE ELECTRONICE ALE UNOR DERIVAȚI MONOSUBSTITUIȚI AI FENANTRENULUI

(Rezumat)

Se prezintă un model semiempiric bazat pe teoria orbitalelor moleculare în forma simplă Hückel MO pentru calcularea energiilor de tranziție ale 2-, 3- și 9-etinil-fenantrenului și 2-, 3- și 9-hidroxi-fenantrenului. Rezultatele obținute concordă cu datele experimentale.

SULFONIUMVERBINDUNGEN

III. ALKYLIERUNG VON THIOÄTHERN MIT BENZOIN, MANDELSÄURE UND IHREN ESTERN

VON

AL. CAȘCAVAL

und

I. ZUGRĂVESCU

Korrespondierendes Mitglied der Akademie
der Rumänischen Sozialistischen Republik

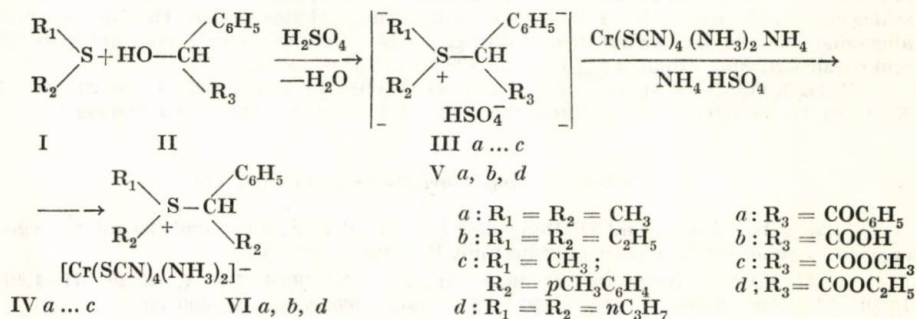
1. Einführung

Wir zeigten jungst [1], [2] die Alkylierung von alifatischen symmetrischen Thioäthern mit tertiären oder sekundären Alkohole in saurer Katalyse. Diese Methode kann bei der Erweiterung des Syntheseweises von Sulfoniumverbindungen dienen.

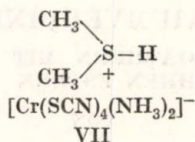
Von diesem Voraussetzungen ausgehend haben wir uns gedacht daß es interessant zu studieren wäre ob eine solche Reaktion auch zwischen Thioäthern und anderen Oxyverbindungen, die sicher nach dem Reaktionsmechanismus von Typus SN_2 in saurer Katalyse reagieren werden. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit auf Benzoin, Mandelsäure auch ihren Estern. Hier stellen wir die erhaltene Ergebnisse vor.

2. Ergebnisse

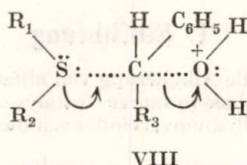
Die Reaktionen zwischen Thioäthern (I a, I b, I c) und Benzoin (II a) in Gegenwart eines Säuregemisch (konz. Schwefelsäure und Essigsäure) ergeben wasserlösliche Sulfoniumverbindungen (III a, III b, III c), welche unter der Form von schwer löslichen Reinecke-sulfonium Salze (IV a, IV b, IV c) aus dem Medium abscheiden:



In der ähnlichen Weise reagieren Thioäthern (*I a*, *I b*, *I d*) mit Mandelsäure (*II b*); man erhielt *Reinecke*-Sulfonium Salze (*VI a*, *VI b*, *VI d*) über wasserlöslichen Sulfoniumverbindungen (*V a*, *V b*, *V d*) durch Ionenaustausch. In der Reaktion zwischen Dimethyl-sulfid (*I a*) und Mandelsäure-methylester (*II c*) oder Mandelsäure-äthylester (*II d*) erhielt man nur Dimethylsulfonium-*Reinecke* Salz (*VII*) als Ergebnis des Protonierungs von Dimethyl-sulfid:



Wir nehmen an daß im Fall des Reaktionen zwischen Thioäthern (*I*) und Benzoin auch Mandelsäure ist ein Mechanismus von Typus $\text{S}_{\text{N}}2$, welcher findet über „Activation Complex“ (*VIII*) statt:



Die Alkylierung von Thioäthern mit Benzoin ist sehr vorteilhaft bei der Synthese von Sulfoniumsalzen weil die Alkylierungsagenz leicht zugänglich ist und die Arbeitsbedingungen mild sind.

3. Experimenteller Teil

a) Dimethyl-desyl-sulfonium-*Reinecke* Salz (*IV a*)

4,3 g Benzoin (0,02 Mol), 8 ml Dimethyl-sulfid [3] (0,1 Mol) und 25 ml Essigsäure werden durch heftige Schütteln mit 20 ml Säuregemisch (konz. Schwefelsäure und Essigsäure 5 : 1 in Raumheiten). Über Nacht löst man das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen, dann gieß man in Eis und extrahiert mit Äther. In wässriger saurer Lösung wird bis zum vollkommen Niederschlag eine frisch hergestellte *Reinecke*-salz-Lösung [4] hinzugefügt. Der Niederschlag wird abgesaugt mit viel Wasser auf dem Filter gewaschen, getrocknet und dann aus dem Alkohol umkristallisiert. Man erhält 3,4 g Produkt (28%) mit $F = 152^\circ \dots 153^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{Cr}$ (575). Ber. C : 41,74 ; H : 4,00 ; N : 14,60. Gef. C : 41,23 ; H : 3,81 ; N : 14,89. IR (KBr) : 3 380 ... 2 910, 2 100, 1 665, 1 598, 1 410, 1 200, 1 000, 700 cm^{-1} .

b) Diäthyl-desyl-sulfonium-*Reinecke* Salz (*IV b*)

4,25 g Benzoin, 3,5 ml Diäthyl-sulfid [5], 25 ml Essigsäure und 20 ml Säuregemisch ergeben, nach obiger 2,5 g (21%) Produkt mit $F = 129^\circ \dots 130^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{Cr}$ (603). Ber. C : 43,78 ; H : 4,48 ; N : 13,94. Gef. C : 43,49 ; H : 4,49 ; N : 13,59. IR (KBr) : 3 320 ... 2 950, 2 150 1675, 1 600, 1 260, 980, 840, 690 cm^{-1} .

c) *Methyl-p-tolyl-desyl-sulfonium-Reinecke Salz (IVc)*₄

4,3 g Benzoin, 3,5 Methyl-p-tolyl-sulfid [6], 25 ml Essigsäure und 25 ml Säuregemisch ergeben 2,8 g (20 %) Produkt mit $F = 152^\circ \dots 154^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}_5\text{Cr}$ (651). Ber. C : 47,92 ; H : 4,14, N : 12,90. Gef. C : 48,16 ; H : 4,38 ; N : 13,10. IR (KBr) : 3 300 ... 2 980, 2 100, 1 670, 1 610 cm^{-1} .

d) *Dimethyl-(phenyl-carbonsäure)methyl-sulfonium-Reinecke Salz (VI a)*

1,5 g Mandelsäure, 2 ml Dimethyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 1 g Produkt (19%) mit $F = 129^\circ \dots 130^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_5\text{Cr}$ (515). Ber. C : 32,62 ; H : 3,67. Gef. C : 33,04 ; H : 4,02. IR (KBr) : 3 240 ... 3 040, 2 095, 1 710, 1 605 cm^{-1} .

e) *Diäthyl-(phenyl-carbonsäure)methyl-sulfonium-Reinecke Salz (VI b)*

1,5 g Mandelsäure, 2 ml Diäthyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 1,2 g (20%) Produkt mit $F = 119^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_5\text{Cr}$ (543). Ber. C : 35,36 ; H : 4,23. Gef. C : 35,80 ; H : 4,72. IR (KBr) : 3 300 ... 3 100, 2 090, 1 700, 1 610 cm^{-1} .

f) *Di-n-propyl-(phenyl-carbonsäure)methyl-sulfonium-Reinecke Salz (VI d)*

0,75 g Mandelsäure, 1 ml Di-n-propyl-sulfid [7], 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 0,7 g (16%) Produkt mit $F = 90^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_5\text{Cr}$ (571). Ber. C : 37,82 ; H : 4,72. Gef. C : 38,30 ; H : 5,12. IR (KBr) : 3 300 ... 3 200, 2 110, 1 700, 1 100 cm^{-1} .

g) *Dimethyl-sulfonium-Reinecke Salz (VII)*

g₁) 0,5 g Mandelsäure-methylester [8], 2 ml Dimethyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 2 g Produkt mit $F = 220^\circ\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_6\text{S}_5\text{Cr}$ (381). Ber. C : 18,63 ; H : 3,40 ; N : 22,04. Gef. C : 19,02 ; H : 3,78 ; N : 22,30. IR (KBr) 2 100, 3 300 cm^{-1} .

g₂) 0,5 g Mandelsäure-äthylester [8], 2 ml Dimethyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 2,1 g Produkt mit $F = 220^\circ\text{C}$, ohne Depression mit dem erhaltenen Produkt nach g₁).

Eingegangen am 7. Dezember 1974

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für organische und
makromolekuläre Chemie

L I T E R A T U R V E R Z I C H N I S

1. Cașcaval Al., An Șt. Univ. „Al. I. Cuza“, Iași, 19, s. IC, 112 (1973)
2. Cașcaval Al., Zugrăvescu I., Bul. Inst. polit., Iași, XXII (XXVI), 3–4, s. II, 75–78 (1976).
3. Böhme H., Krause W., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 82, 426 (1949).
4. Dakin H. D., Org. Synth. Coll., II, 555 (1961).
5. Allan D., Cullum T. V., Dean R. A., Fidler F. A., J. Am. Chem. Soc., 73, 3 527 (1951).
6. Auwers K., Arndt F., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 42, 540 (1909).
7. Bost R. W., Conn M. W., Org. Synth. Coll., II, 547 (1961).
8. Fischer E., Speier A., Ber. Dtsch. Chem. Ges., 28, 3252 (1895).

SĂRURI DE SULFONIU

III. Alchilarea tioeterilor cu benzoină, acid mandelic și esterii lui

(Rezumat)

Se descrie o extindere a metodei de alchilare a tioeterilor cu alcooli secundari, metoda în care ca agent de alchilare se folosește benzoina sau acidul mandelic și esterii lui în cataliză acidă. Sărurile de sulfoniu obținute s-au caracterizat sub formă de reținecați insolubili și ușor de purificat.

R E C E N Z I I

BOOK-REVIEWS

РЕЦЕНЗИИ

SAWADA H., *Thermodynamics of Polymerization*. Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1976, 403 pp.

I shall begin this review with a phrase from the foreword of the book written by Prof. K. F. O'Driscoll from the University of Waterloo (Canada): „This book should serve not only as an excellent introduction to the role of thermodynamics in polymerization but also as a primary reference source for thermodynamic data“.

The book, the first which appears with this topic, contains the following 12 chapters: 1. Introductory survey; 2. Heat of polymerization; 3. Anionic polymerization; 4. Cationic polymerization; 5. Radical polymerization; 6. Polycondensation; 7. Ring opening polymerization; 8. Equilibrium polymerization; 9. Copolymerization; part 1; 10. Copolymerization, part 2; 11. Polymer degradation; 12. Special topics.

The first two chapters outline the fundamentals which will form the working tools throughout the book. The other chapters develop special thermodynamic problems of one type or other of polymerization.

Each chapter has been written as a separate unit and can be read without referring to accompanying chapters.

To write this monograph the author used much more than 600 sources of literature.

To keep up to date with the latest developments, important new references are listed in the Addendum at the end of the book. It has also an index of authors and other for subjects.

The monograph presents very clear difficult problems of the thermodynamic of all kind of polymerizations at an high scientific level; it is intended for chemists and chemical engineers which work in macromolecular chemistry, research workers seeking an introduction to a part of the subject, other than their own speciality, and polymer technologists who wish to gain a better insight into polymerization reactions.

D. Feldman

REISNER W., v. EISENHART ROTHE M., *Bins and Bunkers for Handling Bulk Materials. Practical Design and Techniques*. Trans. Tech. Publ., Clausthal, West Germany, 1976, 280 pp.

There are numerous industries handling with solid materials. The adequate handling storage and proportioning of the solids require complete theoretical and practical knowledge on which basis the industrial devices can be chosen or designed. By its content the work answers to these requirements covering in a rather small volume the basic subjects referring to the properties and behavior of the solid materials during flow as well as the design methods for the storage installations.

The authors present in a clear and concise manner the calculation, constructions and operation problems of the bins, bunkers and feeders together with the controlling and automation equipment.

The work is accompanied by a rich graphical material consisting of equipment and phenomenological schemes as well as by tables and diagrams particularly useful for designers.

The book is equally useful for researchers, designers and engineers working in those fields where knowledge is required of the material handling. The problems are treated in a concentrated form, according to the last news in the field and based on numerous literature references.

R. Z. Tudose, M. Lungu

COLIJN H., *Weighing and Proportioning of Bulk Solids*. Trans Tech. Publ., Clausthal, West Germany, 1975, 450 pp.

The development during the past decades of the industrial branches handling with large amounts of bulk materials required the improvement of the continuous weighing and proportioning systems. At the same time the investigations concerning the flow of bulk solids are continuously growing; new weighing and proportioning devices are to be designed and new criteria settled for choosing and designing the installations.

The work of H. Colijn represents a perfect joining of the theory and practice of weighing and proportioning the bulk materials, proving once again that the author is an authority in this field.

The book provides solutions for the appropriate design and construction of weighing and proportioning devices from the simplest to the most complex ones using the recent scientific progresses in electronics and nuclear physics. Beginning with the methodology and technology of material proportioning, constructive solutions are advanced, scientifically proved and accompanied by a wealth of illustrative material for proportioning devices, feeders and bunkers. The theoretical problems connected with the flow of solid materials are also considered, providing in many cases the basis for the optimal choice of an adequate solution.

Being equally intended for designers and engineers working in the industries handling with bulk solid materials the valuable material covered in this book makes it extremely useful also for the students.

R. Z. Tudose, M. Lungu

HARPP D. N., CHAN T. H., ROBERTS J. D., CASERIO M. C., *Organic Chemistry Problems*. Second Edition, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1972, 384 pp.

The collection of problems published by W. A. Benjamin Inc. in 1972 is conceived in order to facilitate the study of the organic chemistry under different aspects and in the light of up-to-date news.

The solving of different problems and tests proves to be a certain and attractive way to assimilate the basic theoretical notions in organic chemistry. The search for answers to an initial set of data assumes a prompt selection of the informations existing in the student memory as well as their correlation into an unique solution. Such an effort contributes to the development of the logical thinking and understanding of the phenomena.

Among the authors of the paper under consideration the wellknown names of J. D. Roberts and M. C. Caserio are indicative of a particularly valuable book. The problems presented as exercises are illustrative for the principal classes of organic compounds classified on both functional group basis and up-to-date criteria.

A broad space is devoted to the organic compound structures, especially due to the interesting news introduced by the stereochemistry as well as to the treatment of the atomic orbital overlapping.

As regards the problems of structure determinations, the applications of the spectral methods are described in detail in a special chapter, being also included all over the book.

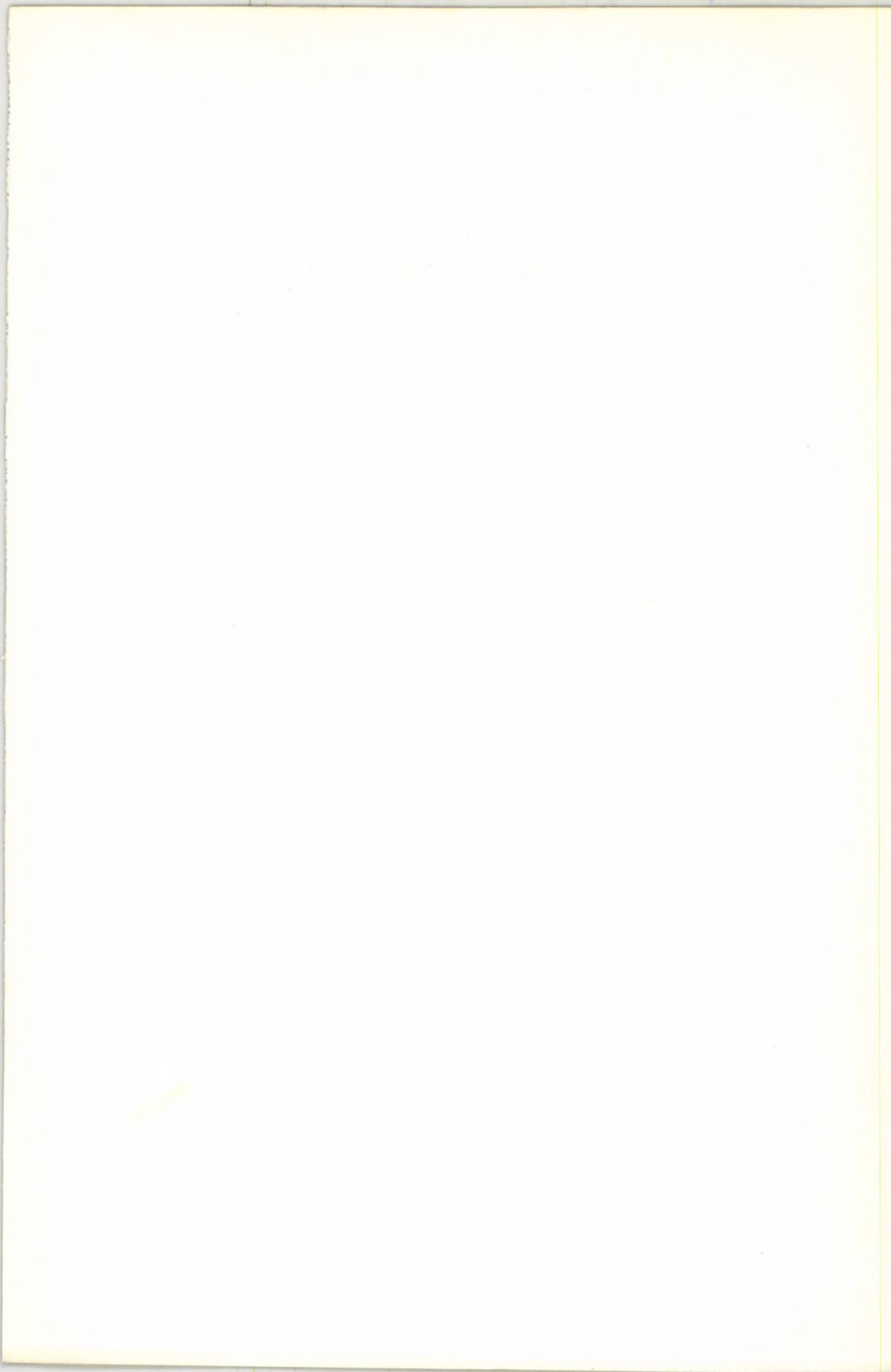
An acceptable proportion is kept between the discussion on the reaction mechanisms and synthetical methods, illustrated by their characteristic aspects.

The fact is noticeable that the authors are concerned with the correspondence of the abstract formula in the every day life by referring to numerous natural substances and their biological importance.

Many problems are selected from the recent literature. We are thus in a direct connection with the information source and able to make an idea on the evolution tendencies in up-to-date research.

Finally, the conclusion may be drawn that the analysed book provides an excellent material from the didactic point of view, extremely useful for students in elucidating and verifying the assimilation of the notions given in Organic Chemistry courses.

E. Comanîță



1978 AUG 22

40822